

Optische Methoden zur Verbesserung der Effizienz und des Abstrahlungsverhaltens von organischen Leuchtdioden

DISSERTATION

zur Erlangung des
Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
der Universität Augsburg

vorgelegt von
Bert Jürgen Scholz

2017



Universität Augsburg
Mathematisch-Naturwissenschaftlich-
Technische Fakultät

Erst-Gutachter: Prof. Dr. Wolfgang Brütting

Zweit-Gutachter: Prof. Dr. Hubert Krenner

Tag der mündlichen Prüfung: 28.04.2017

Inhaltsverzeichnis

1	Vorwort	1
2	Allgemeine Grundlagen von OLEDs	7
2.1	Motivation	7
2.2	Aufbau	8
2.3	Funktionsprinzip	10
2.4	Materialklassen	12
2.5	Effizienz	14
2.6	Energiekanäle	16
2.7	Lichtauskopplung	18
2.8	Prozessierung	24
2.9	Untersuchungsmethoden	26
2.10	Simulation von optischen Eigenschaften	27
2.10.1	Dipolmodell	28
2.10.2	Purcell-Faktor und Strahlungsanteile	30
3	OLEDs mit nanokugellithographischer Auskoppelschicht	33
3.1	Probenpräparation	33
3.2	Erwartung an die Auskopplung	39
3.3	Probenuntersuchung	42
3.4	Ergebnisse an einfachen Schichtsystemen	43
3.5	Anwendung auf industrielle OLEDs	48
3.6	Integration in unterseitig emittierende OLEDs	49
4	OLEDs mit doppelbrechenden Schichten	55
4.1	Grundlagen und Idee	55
4.2	Standard-OLED	61
4.2.1	Referenz-OLED	62

4.2.2	OLED mit doppelbrechender PEDOT:PSS-Schicht . . .	63
4.2.3	OLED mit doppelbrechender HTL	64
4.2.4	OLED mit doppelbrechender ETL	68
4.2.5	OLED mit doppelbrechender HTL und ETL	72
4.3	OLED mit optimierten Schichtdicken	77
4.3.1	Optimierung	77
4.3.2	Direkte Emission	78
4.3.3	Gesamte Emission	80
4.4	Vergleich mit Literatur	81
5	OLEDs mit niedrig-brechenden Schichten	85
5.1	Idee eines OLED-Schichtsystems mit niedrigem Brechungsindex	85
5.2	Analyse der zu erwartenden Effekte mittels Simulation	86
5.2.1	Referenz-Schichtsystem	86
5.2.2	Modifikation HTL	89
5.2.3	Modifikation ETL	91
5.2.4	Modifikation ETL und HTL	95
5.2.5	Modifikation EML	98
5.2.6	Modifikation HTL und EML und ETL	100
5.2.7	Zusammenfassung	102
5.3	Experimentelle Ergebnisse	102
5.3.1	Niedrig-brechendes Dotiermolekül	102
5.3.2	Herstellung niedrig-brechender Schichten	104
5.3.3	Untersuchungsmethode von OLEDs mit niedrig-brechen- der Schicht	106
5.3.4	Ergebnisse der OLEDs mit niedrigbrechender Schicht . .	106
5.4	Zusammenfassung	111
6	OLEDs mit Hochindex-Kristallisations-Auskopplungsschicht	113
6.1	Grundlagen	113
6.1.1	Idee und Ansatz	113
6.1.2	Definition des Haze-Faktors	115
6.2	Streuvermögen BPhen	115
6.3	Ergebnisse eigene OLEDs	117
6.3.1	Aufbau und Untersuchungsmethode	117
6.3.2	Beidseitig emittierende OLEDs	118

6.3.3	Oberseitig emittierende OLEDs	120
6.4	Ergebnisse der Anwendung auf industrielle OLEDs	127
6.4.1	Direkte Emission	127
6.4.2	Vergleich der Emission von Experiment und Simulation .	129
6.4.3	Modenanalyse	130
6.4.4	Schichtdickenvariation der Auskopplungsschicht	133
6.4.5	Zeitabhängigkeit	140
6.4.6	Zusammenfassung	144
7	Zusammenfassung und Ausblick	145
A	Ergänzung zu Kapitel 1	151
B	Ergänzung zu Kapitel 3	153
C	Ergänzung zu Kapitel 6	157
C.1	Fotografie der Modenauskopplung von OSRAM-OLEDs mittels Hochindex-Prisma	157
C.2	Messdaten und geglättete Kurven von Abschnitt 6.3.2	158
C.3	An der Oberseite vorhandenes, p-polarisiertes Energiespektrum des Schichtsystems von Abbildung 6.7	159
C.4	Ermitteltes und verwendetes Spektrum der industriellen OLEDs	160
C.5	Messdaten und geglättete Kurven von Abbildung 6.25	163
D	Optische Daten von Materialien	165
	Abkürzungsverzeichnis	171
	Literaturverzeichnis	173
	Danksagung	183

Kapitel 1

Vorwort

Das Jahr 2015 wurde als das „**Internationale Jahr des Lichts** und der Lichttechnologie“ [1] deklariert - Zeit und Gelegenheit, einen Blick in die bisherigen Lichttechnologien und zukünftigen Entwicklungen zu werfen.

Als Erfinder der Glühlampe gilt Thomas Alva Edison, da es ihm im Jahr 1879 erstmals gelang, eine Lampe herzustellen, welche einige Stunden Licht aus elektrischem Strom erzeugte [2]. Die Glühlampe wurde verbessert und über 130 Jahre produziert und verwendet. Erst im Jahr 2009 wurde diese durch einen Beschluss der Europäischen Kommission schrittweise verboten, so dass in der Europäischen Union ab dem Jahr 2012 keine Glühlampe mehr produziert oder verkauft werden darf [3]. Selbst die „Weiterentwicklung“ der Glühlampe, die Halogenlampe, ist, wie auch alle Lampen mit einer schlechteren Energieeffizienzklasse als „B“, ab dem Jahr 2016 in Produktion und Verkauf verboten.

Ein Argument für diesen Beschluss war die Ineffizienz der Glühlampe (Abbildung 1.1), da aufgrund der Temperatur des Glühdrahtes und dem Planck'schen Strahlungsgesetz nur etwa 5 % der aufgenommenen elektrischen Leistung in sichtbares Licht umgewandelt wird; der größte Anteil wird als Wärme im infraroten Spektralbereich emittiert. Als Heizkörper („Heat Ball“) hätte die Glühlampe daher eine sehr hohe Effizienzklasse, unter dem Aspekt der Beleuchtung, zu deren Zweck sie üblicherweise konstruiert und verwendet wurde, sollte diese effizienteren Lichterzeugungs-Systemen weichen.



Abbildung 1.1:
Glühlampe [4]

Die Halogenlampe ist dem Konstruktionsprinzip der Glühlampe recht ähnlich; die Erzeugung des sichtbaren Lichts über einen Glühdraht ist bei beiden gleich. Im Glühraum der Halogenlampe befindet sich jedoch kein Vakuum oder reines Edelgas, sondern ein Halogenid-haltiges Gas. Von der Glühwendel abgedampft Material kondensiert an der kühleren Glaswand, geht eine (kurzfristige) Verbindung mit dem Halogenid ein, welches bei hoher Temperatur, d.h. in der Nähe des Glühdrahtes, in die Ausgangsmaterialien zerfällt [5]. Auf diese Weise wird abgedampftes Material, im Gegensatz zur Glühlampe, zum Glühdraht zurückgeführt. Daher ist insbesondere eine höhere Glühtemperatur der Halogenlampe möglich [6], wodurch aufgrund des Wien'schen Verschiebungsgesetzes die Emissionskurve zu kleineren Wellenlängen hin verschoben wird, so dass die Emission, bei gleicher elektrischer Leistung, im sichtbaren Licht erhöht wird und die Effizienz somit gesteigert wird. Trotzdem bleibt die Effizienz der Halogenlampe hinter der Leuchtstoff- und Energiesparlampe deutlich zurück [7].

Die Energiesparlampe (Abbildung 1.2) unterscheidet sich von der Leuchtstofflampe durch die Integration der Elektronik in den Lampensockel und somit durch eine kompaktere Bauweise [9] für den Hausgebrauch. Die Funktionsweise der Leuchtstofflampe beruht auf der Ionisation von Quecksilberdampf und der Rekombination der Ionen mit Elektronen unter Freisetzung von ultravioletter (UV-) Strahlung, welche an



Abbildung 1.2: Energiesparlampe [8]

der Innenseite des Glaskolbens durch eine Konversionsschicht in sichtbares, weißes Licht umgewandelt wird; nicht absorbierte UV-Strahlung wird durch das Glas gefiltert, so dass die UV-Strahlung die Lampe nicht verlässt [10]. Aufgrund der hohen Güte der Konversionsschicht kann ein großer Teil der von der Schicht absorbierten UV-Strahlung in sichtbares Licht umgewandelt werden. Allerdings wird bei diesen Lampen höherenergetische (UV-)Strahlung in etwas niederenergetische, sichtbare Strahlung umgewandelt, was einen Verlust an Energie bedeutet. Des weiteren muss die Effizienz der für die Herstellung („Zünden“) und Aufrechterhaltung der Ionisation notwendigen Elektronik mit berücksichtigt werden. Trotzdem gehören die Leuchtstoff- und die Energiesparlampe zu den effizientesten Lampen und werden nur durch die LED (*Light-Emitting Diode*; Leuchtdiode) übertroffen [7].

Als große Konkurrenz zu den bisherigen Leuchttechnologien steht die LED, deren Funktionsprinzip auf Halbleiterbasis beruht, d.h. durch die Rekombination eines Elektrons mit einem Loch wird ein (sichtbares) Photon erzeugt [12, 13]. Aufgrund der direkten Umwandlung von elektrischer Energie in Licht ist die Effizienz, durch Eliminierung anderer Prozesse, entsprechend hoch und bislang ungeschlagen [7]. Allerdings ist, durch die energetische Differenz zwischen Elektron und Loch, die Wellenlänge des Photons scharf definiert, es entsteht also kein weißes, sondern monochromatisches Licht. Durch Zusammenschaltung mehrerer LEDs unterschiedlicher Farben lässt sich scheinbar weißes Licht erzeugen, allerdings kann dies, aufgrund des fehlenden kontinuierlichen Übergangs, als unangenehm empfunden werden. Ähnlich wie bei der Funktionsweise der Leuchtstofflampe lässt sich, mit UV-emittierenden LEDs, mittels Konversionsschicht sichtbares Licht mit kontinuierlichem Spektrum erzeugen [13], was jedoch Effizienzverluste verursacht. Auch beim Betrieb der LED ist eine Vorschalt-Elektronik notwendig [14], wodurch die Effizienz etwas gemindert wird, jedoch wie bei der Energiesparlampe in die LED-Lampe integriert werden kann.



Abbildung 1.3: LED-Lampe [11]

Trotzdem ist die Lichterzeugung von weißem Licht mit kontinuierlichem Spektrum mittels LEDs sehr effizient und bietet neben der hohen Schaltfestigkeit auch eine lange Lebensdauer [15].

Allen oben genannten Leuchttechnologien ist dabei gemeinsam, dass diese im Vergleich zur ausgeleuchteten Fläche als punkt- (Glüh-/Halogen-/Energiesparlampe) oder linienförmig (Leuchtstofflampe) angesehen werden können.

Im Gegensatz dazu ist die OLED (*Organic Light-Emitting Diode*; organische Licht-emittierende Diode) die erste Beleuchtungstechnologie, die intrinsisch großflächig ist und damit, im Gegensatz zu den anderen Beleuchtungstechnologien, keine Streuschichten o.Ä. zur großflächigen Anwendung benötigt. Ähnlich wie die LED beruht das Funktionsprinzip der OLED auch auf der Rekombination von Elektronen und Löchern, allerdings sind hierbei die verwendeten Materialien von der organischen

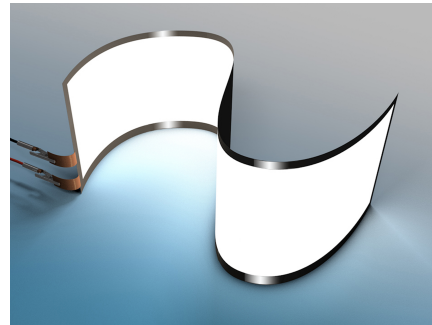


Abbildung 1.4: OLED [16]

Chemie abgeleitet. Trotz der noch nicht ausgeprägten Etablierung der OLED im Alltag hat diese einige Vorteile zu bieten, welche die Nachteile bereits so weit aufwiegen, dass diese im industriellen Maßstab wie beispielsweise in Displays [17] und Fernseher [18] eingesetzt wird; zum Einsatz als Allgemeinbeleuchtung hingegen fehlt noch der Durchbruch [19]. Natürlich hat auch die OLED-Technologie, wie jede andere Licht-Technologie, Vor- und Nachteile, die im Folgenden näher betrachtet werden.

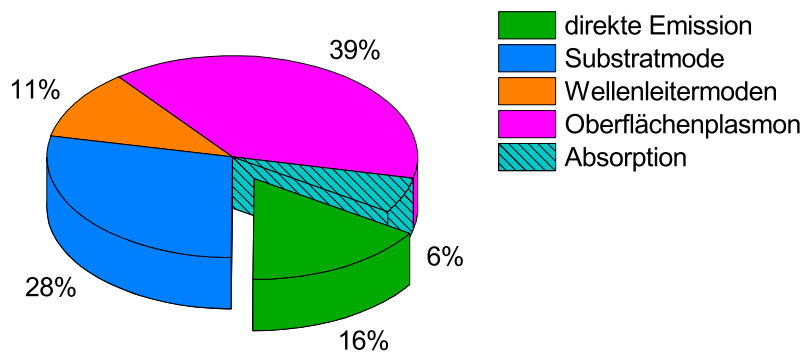


Abbildung 1.5: Energiekanäle und deren Anteile einer OLED (Schichtsystem in Anhang A)

Abbildung 1.5 zeigt die mittels Simulation berechneten Anteile der Energiekanäle einer typischen OLED. Hervorzuheben ist hierbei, dass ohne weitere Maßnahmen hier nur etwa 16 % der in einer OLED erzeugten (Licht-)Energie diese direkt verlassen kann; aufgrund physikalischer Gegebenheiten liegt dieser Anteil typischerweise bei weniger als 25 % [20]. Neben der Absorption aufgrund nicht absolut verlustfreier Materialien sind der größte verbleibende Anteil von 78 % jedoch Energiekanäle der OLED, die bei Nicht-Nutzung verloren gehen. Da deren Verwertung zu einer höheren Lichtauskopplung nicht unmittelbar möglich ist, zugleich allerdings ein sehr großes Steigerungspotential der Effizienz bietet (und nebenbei durch die Vermeidung von Abwärme auch die Lebensdauer der OLED erhöhen kann), wird im Folgenden dieser Arbeit auf bestimmte Eigenschaften der OLED eingegangen und verschiedene Verfahren zur Verbesserung der Lichtauskopplung der OLED vorgestellt und untersucht werden.

Die Themen sind wie folgt gegliedert:

Kapitel 2 stellt das allgemeine Prinzip der OLED dar und geht auf den Aufbau, die Funktionsweise und Eigenschaften sowie die Grundlagen der verwendeten Simulation ein.

Kapitel 3 greift die Methode der Kugelschicht-Lithographie zur Emissionssteigerung der OLEDs auf.

Kapitel 4 behandelt die in manchen OLED-Materialien auftretende Doppelbrechung und deren Auswirkungen auf die Emission der OLED.

Kapitel 5 geht auf die Dotierung zur Absenkung des Brechungsindex organischer Schichten und deren Auswirkungen ein.

Kapitel 6 zeigt die Methode der selbst-kristallisierenden Hochindex-Schichten zur Effizienzsteigerung und Verbesserung der Abstrahlcharakteristik von OLEDs auf.

Kapitel 7 fasst die Kapitel zusammen und zeigt weitere Entwicklungsmöglichkeiten.

Bei weiterführenden und ergänzenden Daten und Informationen wird an gegebener Stelle auf den Abschnitt im Anhang verwiesen.

Kapitel 2

Allgemeine Grundlagen von OLEDs

2.1 Motivation

Bevor auf die Details der OLED eingegangen wird, kommt zunächst eine allgemeine Betrachtung der Frage: „Was ist eine OLED?“.

Als einfache Erklärung kann eine OLED als eine beschichtete Glasscheibe betrachtet werden, die beim Anlegen von Strom leuchtet. Dies ist zwar sehr allgemein gehalten, zeigt dafür bereits ein paar wesentliche Eigenschaften einer OLED auf:

- Die für den Betrieb der OLED notwendigen Schichten sind insgesamt einige 100nm dick sind, d.h. etwa 1/100 eines Haar-Durchmessers [21] (der Grund für die weitaus höhere Dicke des End-Produkts „OLED“ sind Trägermaterial, Verkapselung u.Ä.).
- Zum Aufbringen dieser Schichten ist ein Trägermaterial notwendig. Standardmässig wird ein Glassubstrat verwendet, durch welches die erzeugte Emission abgestrahlt wird, allerdings sind, aufgrund der geringen Dicke der Schichten und der damit vorhandenen Flexibilität, auch (transparente) Folien möglich, so dass die OLED sogar knick- und faltbar gestaltet werden kann [22]. Auf weitere mögliche Varianten bezüglich Trägermaterial wird, aufgrund der Details, im nächsten Abschnitt genauer eingegangen.
- Die aufgetragenen Schichten können (prinzipiell) beliebige Größen und Formen haben, so dass die OLED in der Größe frei skalierbar ist von der

Pixel-Größe im Display eines Smartphones [17] oder Fernsehers [18] bis hin zur derzeitigen Beleuchtungsgröße von einem Dezimeter [19]. Die Skalierung zu noch größeren OLEDs im Meter-Ausmaß bringt allerdings zwei Probleme mit sich. Zum einen ist auf technischer Seite eine sehr saubere Prozessierung der OLED notwendig; bei Kontamination mit Fremdpartikeln wie z.B. Staub, erleidet sie üblicherweise einen Totalausfall; auf kleiner Fläche mag dies bei vielen, kleinen OLEDs wirtschaftlich zu verkraften sein, bringt hingegen Probleme bei großflächigen OLEDs. Zum anderen muss auf physikalischer Seite der Stromtransport weiterhin gewährleistet bleiben; auf die Details hierzu wird ebenfalls im folgenden Abschnitt (Abschnitt 2.2) eingegangen.

2.2 Aufbau

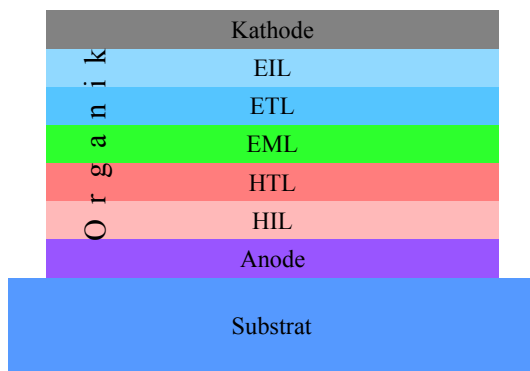


Abbildung 2.1: Vereinfachtes schematisches OLED-Schichtsystem

Zunächst wird von einem sehr vereinfachten OLED-Schichtsystem, welches in Abbildung 2.1 dargestellt ist, ausgegangen [20]:

Beginnend mit dem Glassubstrat folgt diesem die stromleitende, transparente, Anode aus Indium-Zinn-Oxid (indium-tin-oxide; ITO). Daran schliessen sich die organischen Schichten, welche von der reflektierten Kathode abgeschlossen werden, an. Die organischen Schichten bestehen dabei prinzipiell aus fünf Schichten in folgender Reihenfolge:

- Lochinjektionsschicht (*hole injection layer*; HIL) soll das Eindringen der Löcher aus der Anode in die organischen Schichten erleichtern.
- Elektronenblockerschicht (*electron blocking layer*; EBL) soll verhindern, dass Elektronen von der gegenüberliegenden Elektrode die Anode erreichen. Gleichzeitig ist diese Schicht loch-leitend (*hole transport layer*; HTL) da die Löcher weitergeleitet werden müssen.
- Emissionsschicht (*emission layer*; EML) ist die Schicht, in der Elektro-

nen und Löcher rekombinieren und sichtbares Licht erzeugen.

- Lochblockerschicht (*hole blocking layer*; HBL) soll, analog zur EBL das Durchqueren der Löcher zur Kathode verhindern; zur Weiterleitung der Elektronen ist diese Schicht gleichzeitig elektronen-leitend (*electron transporting layer*; ETL)
- Elektroneninjektionsschicht (*electron injection layer*; EIL) soll, analog zur HIL, das Eindringen der Elektronen in die organischen Schichten erleichtern.

Zur Vereinfachung wird nachfolgend die Schicht von EBL/HTL als HTL und die Schicht von HBL/ETL als ETL bezeichnet; auf die Notwendigkeit der loch- bzw. elektronen-blockierenden Eigenschaften wird damit nicht immer explizit hingewiesen.

Prinzipiell lassen sich HIL und EBL/HTL sowie HBL/ETL und EIL miteinander kombinieren; aufgrund energetischer Anforderungen ist dies jedoch nicht ohne Weiteres möglich. Die EML hingegen muss nicht als eigene „Schicht“ ausgebildet sein; eine Rekombination und Emissionserzeugung an der Grenzfläche zwischen ETL und HTL ist beispielsweise möglich. Auf notwendige energetische Eigenschaften beim Kombinieren von Schichten mit verschiedenen Aufgaben wird im folgenden Abschnitt (Abschnitt 2.3) eingegangen.

Die hier beschriebene OLED ist, da die von den organischen Schichten erzeugte Emission durch das Substrat und damit durch die Unterseite der OLED stattfindet, eine sogenannte bottom-emittierende OLED. Durch Invertierung (Umkehrung der Schichtreihenfolge) der OLED-Schichten ist (theoretisch) auch eine Abstrahlung auf der dem Substrat gegenüberliegenden Seite möglich, so dass eine zur Oberseite, d.h. top-emittierende, OLED entsteht. Allerdings müssen dazu die Prozessierung und die Schichten angepasst werden.

Durch semi-transparente Schichten an Ober- und Unterseite ist sogar eine beidseitig emittierende OLED möglich; hierbei fällt allerdings eine reflektierende Schicht weg, deren Auswirkung in der OLED im Abschnitt der Simulation (Abschnitt 2.10) behandelt wird.

2.3 Funktionsprinzip

Der einfache Aufbau einer OLED wurde vorangehend erklärt, so dass im Folgenden auf die mit den beschriebenen Aufgaben verbundenen Anforderungen an die verschiedenen Schichten eingegangen und deren Notwendigkeit begründet wird, wodurch auch die elektrische Funktionsweise einer OLED erklärt wird [20].

Zum Verständnis soll vorab ein Exkurs über die Begriffe HOMO und LUMO eingeschoben werden [20], so dass die spätere Funktionsweise zusammenhängend erklärt werden kann.

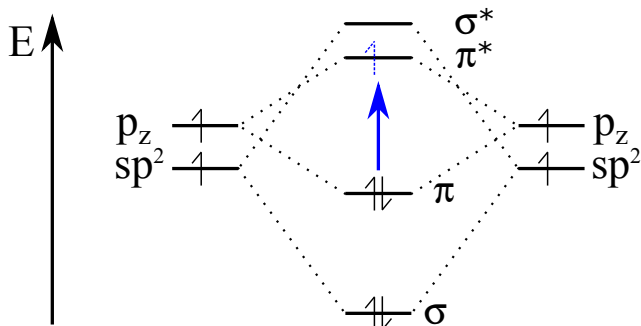


Abbildung 2.2: Kohlenstoff-Doppelbindung mit bindender σ - und π -Bindung sowie antibindender σ^* - und π^* -Bindung und einer Anregung; die π -Bindung ist das HOMO, die π^* -Bindung das LUMO [23]

Im organischen Halbleiter sind elektronische Anregungen (Wannier-Exciton) auf ein Molekül beschränkt, so dass zwischen dem energetisch höchstgelegenen, mit Elektronen besetzten Molekülorbital (*highest occupied molecular orbital*; HOMO), aus dem heraus Elektronen leicht angeregt werden können, und dem energetisch niedrigstem, von Elektronen unbesetztem Molekülorbital (*lowest unoccupied molecular orbital*; LUMO), in das Elektronen durch Anregung gelangen können, unterschieden wird (siehe Abbildung 2.2).

Nach diesem Exkurs wird nun auf die elektrische Funktionsweise der OLED eingegangen; nachfolgende Abbildung 2.3 stellt die ablaufenden Prozesse schematisch dar [20].

Über die Anode und Kathode werden jeweils Löcher bzw. Elektronen injiziert (Schritt 1). Um dies möglichst effizient machen zu können, sollte die Anode eine möglichst hohe und die Kathode eine möglichst niedrige Austrittsarbeit aufweisen. Die Ladungsträger werden über die entsprechende organische Leiterschicht zum Emitter weitertransportiert (Schritt 2). Zur möglichst vollständigen Rekombination der Ladungsträgerpaare auf dem Emitter sollte dieser das energetisch höchste HOMO der Loch-transportierenden und das

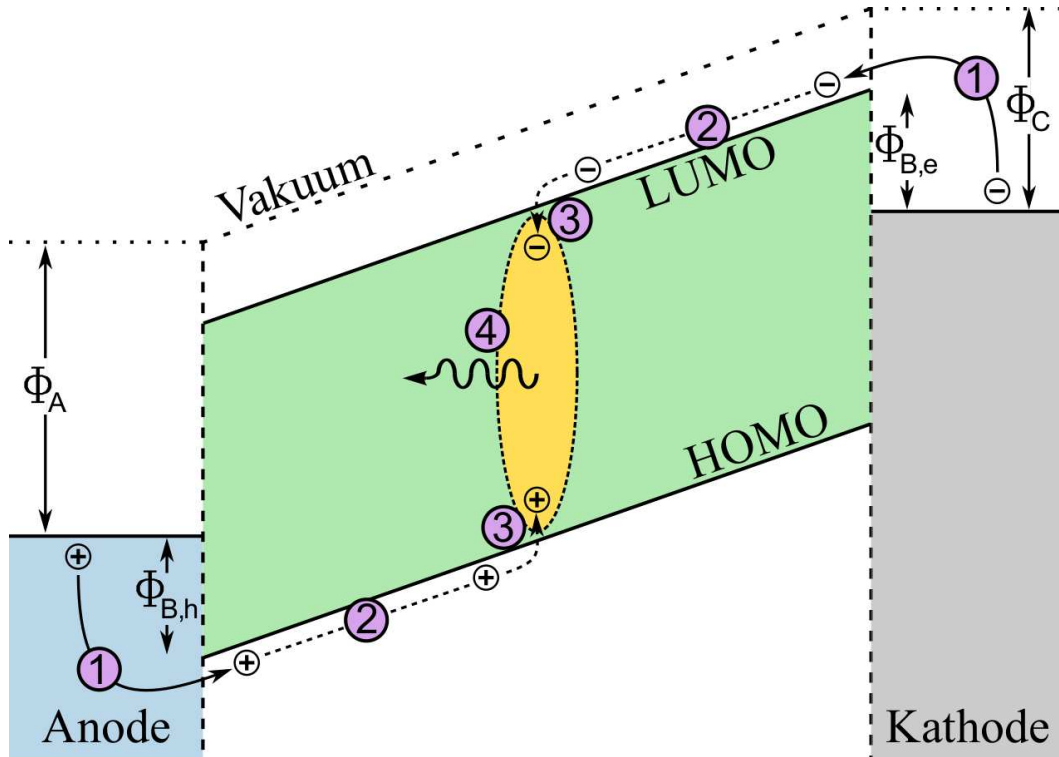


Abbildung 2.3: Elektrische Funktionsweise einer OLED [20]; Φ_A : Austrittsarbeit der Anode, $\Phi_{B,h/e}$: Aktivierungsbarriere der Löcher bzw. Elektronen, Φ_K : Austrittsarbeit der Kathode, (1): Injektion von Löchern (Anode) und Elektronen (Kathode), (2): Transport zur Emissionsschicht, (3): Bildung eines Frenkel-Exzitons, (4): Rekombination unter Aussendung von Licht; die ohne Rekombination durchlaufenden Ladungsträger führen zu Leckströmen, welche hier nicht dargestellt sind

energetisch niedrigste LUMO der Elektronen-transportierenden Seite besitzen. Da die Austrittsarbeiten der Anode bzw. Kathode im Vergleich zum Emitter somit eine energetisch große Barriere darstellen, werden ein oder mehrere ETL bzw. HTL eingesetzt, die den großen energetischen Unterschied auf mehrere, energetisch geringere, Differenzen reduzieren und dadurch die Injektion der Ladungsträger verbessern und die Elektronen und Löcher leicht zum Emitter transportieren. Dort treffen die Elektronen im LUMO und die Löcher im HOMO aufeinander und können auf einem Molekül zusammentreffen; dies wird als Frenkel-Exziton bezeichnet (Schritt 3). Durch die Rekombination kann ein Photon erzeugt werden, so dass schließlich aus den injizierten Ladungsträgerpaaren Licht erzeugt wird (Schritt 4).

Falls Löcher auf die Seite des Elektronentransports und/oder Elektronen auf die Seite des Lochtransports gelangen, können diese, statt auf dem Emit-

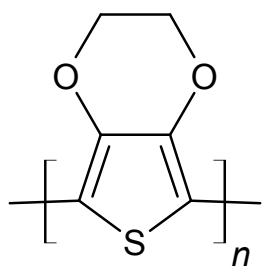
ter, in der jeweiligen Elektronen- oder Lochtransportschicht zusammentreffen, was, da diese Schichten normalerweise als ausschließliche Transport- und nicht als Emissionsschicht dienen, zur Rekombination und Erzeugung unerwünschter Effekte führt, da aufgrund des energetischen Unterschieds und der Materialauslegung kaum Photonen im sichtbaren Bereich erzeugt werden. Im Extremfall, dass Elektronen zur Anode oder Löcher zur Kathode gelangen, führt dies zum Verlust der dafür eingebrachten Energie. Um dies zu verhindern, werden die Schichten EBL und HBL möglichst in direktem Kontakt zur EML gebracht. Die HBL besteht dazu, neben dem zur Funktionsweise als ETL notwendigen LUMO, aus einem energetisch möglichst tiefen HOMO; die EBL analog dazu, neben der Funktion als HTL mit entsprechendem HOMO, aus einem möglichst hohen LUMO. Diese große Differenz zwischen zwei unterschiedlichen LUMO- bzw. HOMO-Niveaus ist für die Injektion und den Transport der Ladungsträger hinderlich, zum Blockieren hingegen sehr nützlich.

2.4 Materialklassen

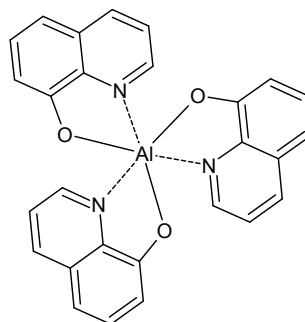
Bei den OLEDs werden zwei verschiedene Arten der verwendeten organischen Materialien unterschieden: Polymere und kleine Moleküle [24]; die Strukturformeln von ausgewählten Molekülen sind in Abbildung 2.4 dargestellt.

Polymere sind langkettige Moleküle, die üblicherweise mittels Drehschleuder-Beschichtung (spin-coating), Rakeln oder Druckverfahren aufgebracht werden. Vorteilhaft ist die Prozessierung bei Normaldruck und damit der Verzicht auf Hochvakuum, nachteilig ist die Einschränkung, dass ein für das jeweilige Molekül geeignetes Lösungsmittel verwendet werden muss. Ferner sollten sich die zur Herstellung der Schichten eingesetzten Lösungsmittel untereinander nicht beeinflussen, da sonst bei der Prozessierung einer neuen Schicht darunterliegende bereits aufgebraute Schichten angegriffen oder sogar abgelöst werden können [24].

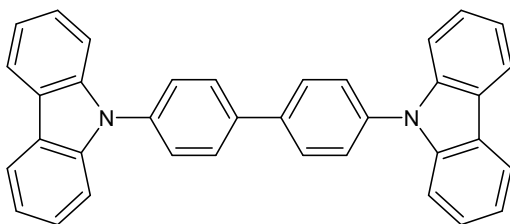
Aufgrund der molekularen Struktur der Polymere („Spaghetti“-ähnlich) ist eine Anordnung der Moleküle in einer planaren Ebene leicht vorstellbar und war auch frühzeitig bekannt [25]. Dass dies Auswirkungen auf die elektrische Funktionsweise und vor allem auf die Abstrahlung hat, ist daher leicht verständlich [26–30]. Dass auch kleine Moleküle, vor allem solche, die symmetrisch sind, eine Orientierung aufweisen und deren gezielte Untersuchung und



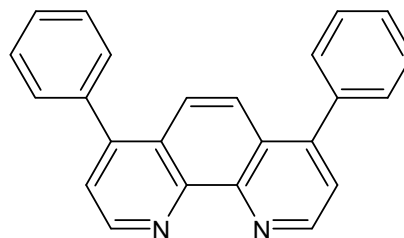
(a) PEDOT, ein Vertreter der Polymere und somit mit ketten-artiger Struktur



(b) Alq₃, ein Vertreter der kleinen Moleküle mit kugelförmiger Geometrie



(c) CBP, ein Vertreter der kleinen Moleküle mit länglicher Geometrie



(d) BPhen, ein Vertreter der kleinen Moleküle mit komplexer Geometrie

Abbildung 2.4: Skelettformeln aus der Klasse der Polymere und kleinen Moleküle

Nutzung ist eine neuere Entdeckung [31–38]. Dementsprechend lassen sich Moleküle ebenfalls nach Orientierung unterscheiden, wobei diese von verschiedenen Faktoren (Material, darunterliegende Schicht und deren Behandlung, Aufdampfparameter) abhängt und daher nicht pauschal gegeben ist [28, 39, 40].

Bei den Emissionsschichten werden zwei Systeme unterschieden: bei Gast-Wirt-Systemen (guest-host-system) werden die Löcher und Elektronen über ein Zwischenmaterial (Wirts-(host-)Material) zum eigentlichen Gast-(guest-)Emissionsmolekül weitergeleitet. Dadurch werden Wechselwirkungen zwischen gebildeten Exzitonen und noch freien Ladungsträgern sowie, aufgrund der geringen Konzentration der Emissionsmoleküle im Gast-System, Wechselwirkungen zwischen den Exzitonen untereinander vermieden [41, 42], so dass die Effizienz gesteigert wird.

Bei den Emitttern soll zwischen den beiden in dieser Arbeit verwendeten Arten der Elektrolumineszenz unterschieden werden; weitere Emitter-Arten wie die thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (*Thermally Activated Delayed Fluorescence*; TADF) und Triplet-Triplet-Auslöschung (*Triplet-Triplet-*

Annihilation; TTA) werden daher nicht behandelt. Fluoreszente Emitter emittieren nur bei Relaxation eines Elektrons aus dem Singulett-Zustand (S_1) in den Grundzustand (S_0), phosphoreszente Emitter senden ein Photon bei Relaxation eines Elektrons aus dem Triplett-Zustand (T_1) in den Grundzustand (S_0); da dieser Übergang jedoch verboten ist, ist hier eine Aufweichung der Spinpolarisation notwendig [20]. Eine Anregung auf das Singulett-Niveau ist hingegen durch direkte Absorption von Licht möglich; für eine Anregung des Triplett-Niveaus mit Licht ist hingegen ein Übergang vom Singulett- auf das Triplett-Niveau notwendig. Elektrisch entstehen jedoch aufgrund der Multiplizität der Spin-Paarung der Elektronen ein Singulett-Niveau und drei Triplett-Niveaus:

$$\begin{aligned} \text{Singulett} &: \frac{1}{\sqrt{2}} (| \uparrow \downarrow \rangle - | \downarrow \uparrow \rangle) \\ \text{Triplett} &: \begin{cases} | \uparrow \uparrow \rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (| \uparrow \downarrow \rangle + | \downarrow \uparrow \rangle) \\ | \downarrow \downarrow \rangle \end{cases} \end{aligned}$$

2.5 Effizienz

Nachdem die Effizienz einer OLEDs bereits im Vorwort (Kapitel 1) genannt wurden, wird diese nun genauer behandelt und definiert.

Allgemein ist die externe Quanteneffizienz (*external quantum efficiency*; EQE) definiert als das Verhältnis abgestrahlter Photonen zu injizierten Ladungsträger(paaren) [43], d.h.:

$$\text{EQE} = \frac{\text{Anzahl abgestrahlter Photonen}}{\text{Anzahl injizierter Ladungsträger(paare)}} \quad (2.1)$$

Für die OLED lässt sich dies umschreiben [44]:

$$\text{EQE} = \gamma \cdot \eta_{S/T} \cdot q_{\text{eff}} \cdot \eta_{\text{aus}} \quad (2.2)$$

Hierbei bezeichnet

- γ die Ladungsträgerbalance, d.h. das Verhältnis vom Rekombinationsstrom J_r und dem gesamten Strom J : $\gamma = \frac{J_r}{J}$.
- $\eta_{S/T}$ den Singulett-Triplett-Faktor. Für fluoreszente Emitter ist, da nur der nicht-entartete Singulett-Zustand genutzt und der 3-fach entartete Triplett-Zustand nicht zur Strahlung beiträgt, $\eta_{S/T} = \frac{1}{4}$. Für phosphoreszente Emitter hingegen ist $\eta_{S/T} = 1$, wodurch sich der große Vorteil

von phosphoreszenten Emittlern zeigt. Diese Definition ist allerdings nur für reine fluoreszente Emittler korrekt; bei thermisch angeregter verzögerter Fluoreszenz (*thermally activated delayed fluorescence*; TADF) liegen das Singulett- und Triplett-Niveau energetisch nahe beieinander, so dass über thermische Anregung ein Ladungstransport vom Triplett-Niveau auf das Singulett-Niveau möglich ist, wodurch der fluoreszente Emittler ebenfalls einen Teil der Triplett-Niveaus in Strahlung umwandeln kann [45] und $\eta_{S/T}$ somit zwischen den Werten eines rein fluoreszenten bzw. rein phosphoreszenten Emitters liegen kann, d.h. $\frac{1}{4} \leq \eta_{S/T} \leq 1$.

- q_{eff} die Quanteneffizienz des Emitters in der OLED. Unter Abwesenheit von Rückkopplung auf den Emittler (z.B. durch ein unendlich ausgedehntes Medium) ist die interne Quanteneffizienz (*internal quantum efficiency*; IQE) q über die strahlende Rate Γ_s und nicht-strahlende Rate Γ_{ns} definiert [36]:

$$q = \frac{\Gamma_s}{\Gamma_s + \Gamma_{\text{ns}}}$$

Der Einflusses des elektromagnetischen Feldes auf den Emittler und dessen strahlende Rate in einem OLED-Schichtsystem aufgrund der an den Grenzflächen reflektierten Strahlung wird durch den Purcell-Faktor F berücksichtigt, so dass für die tatsächliche bzw. effektive Quanteneffizienz q_{eff} in einer OLED gilt [46]:

$$q_{\text{eff}} = \frac{F \cdot \Gamma_s}{F \cdot \Gamma_s + \Gamma_{\text{ns}}}$$

- η_{aus} den Auskoppelfaktor. Aufgrund des Brechungsindexes der organischen Schichten, insbesondere der Emissionsschicht, befindet sich die vom Emittler abgegebene Strahlung in einem Medium mit hohem Brechungsindex. Beim Verlassen der OLED und Abstrahlung an Luft kommt es daher an Grenzflächen oberhalb bestimmter Winkel zur Totalreflexion, so dass nicht die gesamte vom Emittler erzeugte Strahlung das Bauteil verlassen kann. Das Verhältnis der das Bauteil verlassenden Emission zur gesamten erzeugten Emission wird als η_{aus} bezeichnet und liegt für OLEDs typischerweise bei $\eta_{\text{aus}} \approx 20\%$, da $\eta_{\text{aus}} \approx 1/(2n^2)$ gilt [47], wobei n hier der größte Brechungsindex in der OLED ist [20] (üblicherweise ITO mit $n_{\text{ITO,max}} = 2,1$). Da hierbei bereits ein großer Verlust in OLEDs zu erkennen ist, wird dieser im Folgenden genauer betrachtet.

2.6 Energiekanäle

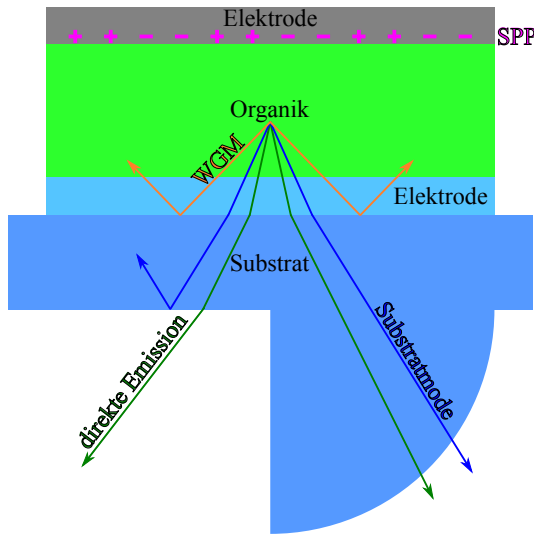


Abbildung 2.5: Energiekanäle einer OLED; die direkte Emission kann die OLED direkt verlassen; die Substratmode ist durch das Substrat gefangen, kann aber durch Modifikationen zusätzlich ausgekoppelt werden; Wellenleitermoden befinden sich in den hoch-brechenden (Organik-)Schichten; das Oberflächenplasmon ist an der Grenzfläche von Organik und Metall-Elektrode lokalisiert

Nicht jedes vom Emitter erzeugte Photon kann das OLED-Bauteil verlassen, daher wird die vom Emitter abgegebene Energie in fünf Energiekanäle unterteilt, die in Abbildung 2.5 dargestellt sind:

- direkte Emission
- Substrat-Emission / Substratmode
- Wellenleitung / Wellenleitermode
- Kopplung an das Oberflächenplasmon
- Absorption

Da der Emitter sich in einer der organischen Schichten befindet, muss ein erzeugtes Photon, das das Bauteil verlassen soll, das Organik-ITO-Schichtsystem und das Glassubstrat passieren. Im einfachsten Fall erfolgt die direkte Abstrahlung an Luft; dieser Energiekanal wird daher als direkte Emission bezeichnet. Hierbei sind keine weiteren Modifikationen für die Auskopplung der Photonen notwendig, so dass dieser Anteil möglichst maximiert wird.

Aufgrund des Brechungsindex des Glassubstrates von typischerweise $n = 1,5$ im Gegensatz zur Luft mit dem Brechungsindex von $n \approx 1,0$ tritt an der Substrat-Luft-Grenzfläche Totalreflektion auf. Der hierdurch reflektierte Energiestrom wird als Substrat-Emission oder Substratmode bezeichnet.

Eine analoge Totalreflektion tritt an der Organik-ITO-Grenzfläche mit dem Glassubstrat auf, da die organischen Schichten typischerweise einen Brechungsindex um $n \approx 1,8$ aufweisen. Die hierdurch entstehenden Energieströme werden als Wellenleitermoden (*wave guide mode*; WGM) bezeichnet.

Auf der dem Glassubstrat abgewandten Seite befindet sich typischerweise eine metallische Elektrode, wodurch eine Organik-Metall-Grenzfläche entsteht. Die an dieser Grenzfläche vorhandenen Ladungsträger können zu Oszillationen angeregt werden; der zugehörige Energiekanal wird als Oberflächenplasmon (*surface plasmon polariton*; SPP) bezeichnet.

Da es sich hierbei um eine longitudinale Anregung handelt, ist diese stets p-polarisiert, in der Grenzfläche lokalisiert und besitzt ein, in die angrenzenden Schichten abklingendes, evaneszentes elektrisches Feld, über das die Anregung möglich ist. Die zugehörige Dispersionsrelation lautet [48–50]:

$$k_x = k \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}} \quad (2.3)$$

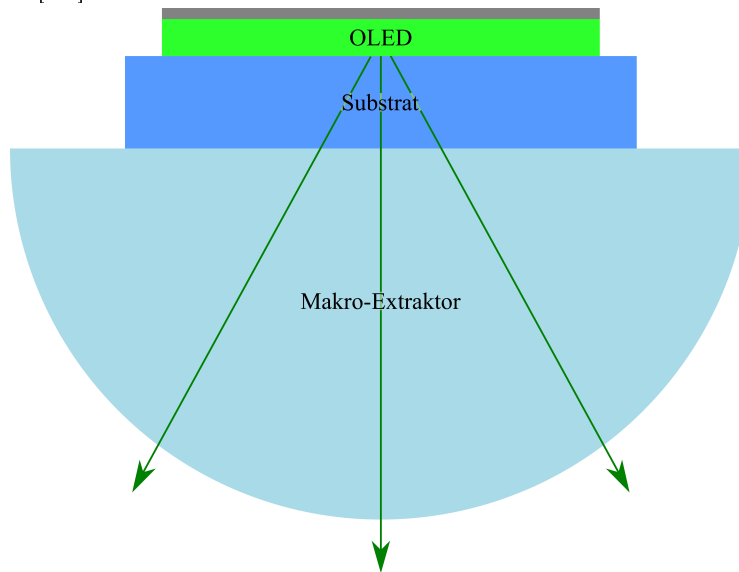
Somit ist der in der Grenzfläche liegende Wellenvektor des Oberflächenplasmons k_x stets größer als der im (unendlich ausgedehnten) Dielektrikum maximal mögliche Wellenvektor k , so dass sich dieser Energiekanal unmittelbar an die obere Grenze der Wellenleitermoden anschliesst.

Hierbei sei darauf hingewiesen, dass die Dispersionsrelation (Gleichung (2.3)) nur für unendlich ausgedehnte Medien gilt, d.h. das evaneszente Feld muss sich vollständig in diesem Medium befinden. Für die in dieser Arbeit verwendeten OLED-Schichtsysteme ist dies aufgrund der Organik- und Metallschichtdicke erfüllt oder wird aufgrund anderer Effekte (z.B. kristalline Schicht und daher kein 2.Oberflächenplasmon) vermieden. Für abweichende OLED-Schichtsysteme mit an das Oberflächenplasmon angrenzenden dünnen Schichten und deren Auswirkungen sei auf [51] verwiesen.

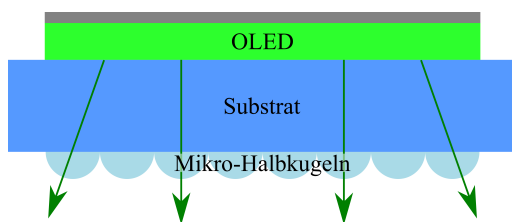
Der letzte Energiekanal entsteht durch die verwendeten Materialien, welche eine möglichst geringe optische Absorption besitzen. In der Realität lässt sich diese allerdings nicht komplett vermeiden und wird in der OLED insbesondere aufgrund der mehrfachen Reflektionen und dem somit oftmaligen Durchlaufen der geringfügig absorbierenden Schichten relevant.

2.7 Lichtauskopplung

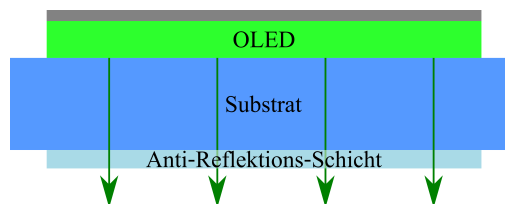
Die direkte Emission wird per Definition immer ausgekoppelt, die Absorption hingegen ist ein Verlustkanal, der durch die Verwendung möglichst absorptionsarmer Materialien verringert wird. Zur Steigerung der Lichtauskopplung und damit der Effizienz der OLED sollten daher die Substrat-, Wellenleitermode(n) und das Oberflächenplasmon vermieden oder zusätzlich ausgekoppelt werden. Hierzu gibt es einige bekannte Ansätze, welche im Folgenden dargestellt werden [52].



(a) Makro-Extraktor (zur besseren Darstellung im Vergleich zur OLED stark verkleinert)



(b) Mikro-Halbkugeln



(c) Antireflektions-Schicht

Abbildung 2.6: Methoden zur Auskopplung der Substratmode

Durch Modifikation der Glassubstrat-Seite, die der Luft zugewandt ist, kann die Reflektion an der Glas-Luft-Grenzfläche verhindert werden (siehe Abbildung 2.6). Zum Einen ist dies durch den Einsatz von Halbkreis- oder Halbzylinderprismen als Makro-Extraktoren (siehe Abbildung 2.6a) möglich. Durch den gleichen Brechungsindex wie das Glassubstrat wird die Substratemi-

on in diesen Extraktor weitergeleitet und aufgrund der Rundung trifft jedes Photon, das vom Mittelpunkt des Extraktors ausgeht, senkrecht auf die Glas-Luft-Grenzfläche, so dass keine Totalreflektion auftritt und, bis auf die geringe Rückreflektion, die gesamte Substratmode ausgekoppelt wird. Nachteilig hierbei ist, dass dieser Makro-Extraktor erheblich größer sein muss (etwa Faktor 10) als die leuchtende OLED-Fläche, um die Näherung der radialen Ausbreitung annehmen zu können, da andernfalls weiterhin starke Reflektionen und Totalreflektionen auftreten. Dementsprechend wird der Vorteil der OLED, flach und extrem dünn zu sein, zunichte gemacht. Im Labor kann diese Methode für kleine Test-OLEDs zur genauen Untersuchung eingesetzt werden, im industriellen Maßstab hingegen werden Mikrolinsen (siehe Abbildung 2.6b) verwendet [53–56], welche auf das Glassubstrat aufgebracht werden und – in verkleinertem Massstab – das gleiche Ziel verfolgen. Die Auskoppel-effizienz der Substratmode ist relativ hoch, da in den Mikrolinsen totalreflektierte und somit nicht ausgekoppelte Emission durch Reflektion an der Rückseite der OLED unter einem anderen Winkel auf die Mikrolinsen trifft und somit die Auskoppelwahrscheinlichkeit steigt und somit sehr zur Effizienzsteigerung einer OLED beitragen kann [57]. Des weiteren ist auch die Prozessierung auf Folien möglich und somit sogar für flexible OLEDs geeignet.

Zuletzt sei noch das Aufbringen einer in Schichtdicke und Brechungsindex angepassten zusätzlichen Schicht Antirefleksions-Schicht (siehe Abbildung 2.6c) erwähnt. Da diese üblicherweise auf bestimmte Wellenlängen und Winkel abgestimmt ist und somit Emission mit anderen Wellenlängen und/oder Winkeln weiterhin nur vermindert oder gar nicht ausgekoppelt wird, wird diese in OLED-Strukturen zur Auskopplung der Substratmode nicht verwendet. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die in Kapitel 6 aufgebrachte zusätzliche Schicht über die Vermeidung von Reflektionen hinaus geht und insbesondere die Auskopplung von Moden ermöglicht.

Im Gegensatz zur Substratmode ist die Auskopplung von Wellenleitermoden insbesondere bei OLEDs, die zur Substratseite hin emittieren, nicht ohne weiteres möglich, da der Brechungsindex der organischen Schichten überwunden werden muss. Als naheliegende Möglichkeit bietet sich an, für das Substrat ebenfalls ein hoch-brechendes Material zu verwenden und die Moden ähnlich wie die Substratmoden auszukoppeln [58, 59]. Aufgrund der meist mit hohen Kosten verbundenen Substrate sowie dem massiven Eingriff in die optischen Eigenschaften, ist dies eine wenig praktikable Methode.

Eine weitere Methode, welche auch die Substratmoden auskoppeln kann, ist das Einbringen einer Gitterstruktur in eine oder mehrere organische Schichten [60, 61].

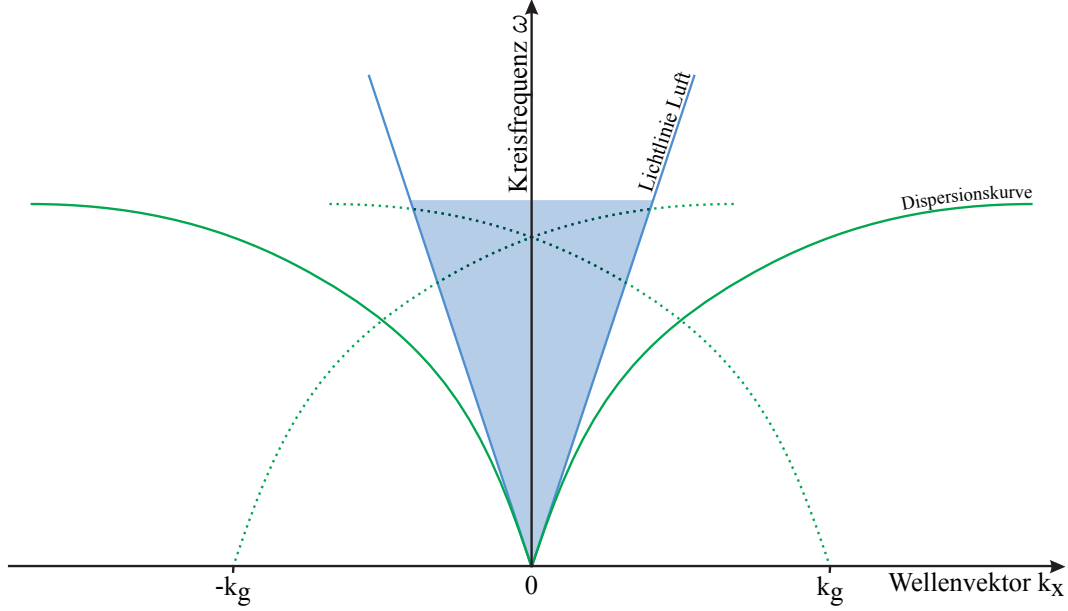


Abbildung 2.7: Gitterwirkung für das Oberflächenplasmon: ohne Gitter ist kein Schnittpunkt mit dem Lichtkegel vorhanden; durch Verschiebung der Dispersionskurve des Oberflächenplasmons um den Gittervektor k_g ergibt sich eine Überlappung der Dispersionskurve des Oberflächenplasmons und des Lichtkegels

Da das Gitter auf sämtliche Moden wirkt und somit auch eine Möglichkeit der Auskopplung des schwer zugänglichen Oberflächenplasmons bietet (unter der Bedingung, dass das Gitter sich im Einflussbereich des Oberflächenplasmons befindet), wird die Wirkung des Gitters in Abbildung 2.7 am Beispiel der Dispersionskurve des Oberflächenplasmons dargestellt [62]. Ohne Gitter existiert kein Schnittpunkt zwischen der Dispersionskurve des Oberflächenplasmons und dem Lichtkegel, so dass eine Auskopplung ohne Gitter nicht möglich ist. Mit Gitter wird gemäß der Formel:

$$k'_x = k_x \pm k_g \quad (2.4)$$

der (ursprüngliche) Wellenvektor k_x um den Gittervektor k_g verschoben, so dass sich ein Überlappungsbereich zwischen der (verschobenen) Dispersionskurve des Oberflächenplasmons (bzw. der auszukoppelnden Mode) und dem Lichtkegel ergibt, so dass dieser Teil an Luft abgestrahlt und somit ausgekoppelt werden kann.

Durch das Gitter werden allerdings nicht nur die Substrat- und Wellenleitermoden beeinflusst. Da aufgrund der Beugung auch ein Teil der normalerweise direkten Emission in Substratmoden (oder Wellenleitermoden) umgewandelt wird, ergibt sich der konträre Effekt, dass vorher vorhandene direkte Emission nicht mehr ausgekoppelt werden kann. Allerdings ist durch geeignete Maßnahmen eine deutliche Steigerung möglich [57, 63].

Eine weitere Möglichkeit der Auskopplung des Oberflächenplasmons wird im Folgenden näher betrachtet; hierbei wird zunächst eine Möglichkeit der Anregung von Oberflächenplasmonen erklärt.

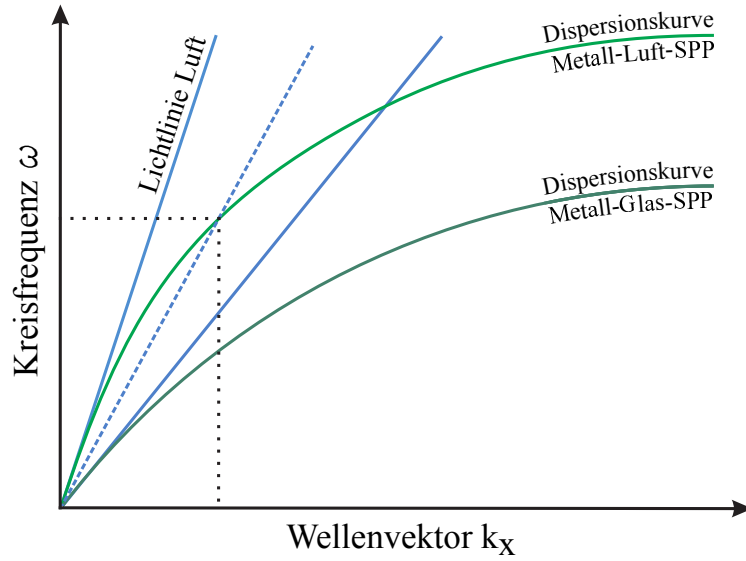


Abbildung 2.8: Dispersionskurven von Oberflächenplasmonen und Lichtlinien

In Abbildung 2.8 ist schematisch die Dispersionsrelation des Oberflächenplasmons und des Dielektrikums, in diesem Fall Luft, dargestellt. Die sich im Dielektrikum befindliche Welle kann zur Oberfläche einen Winkel θ zwischen $0 \leq \theta \leq 90^\circ$ besitzen, so dass der gesamte Bereich zwischen den beiden Lichtlinien zugänglich ist. Wie im Diagramm zu sehen ist, ergibt sich allerdings für ein halbumendlich ausgedehntes Metall und Dielektrikum kein Schnittpunkt des Oberflächenplasmons mit der Lichtlinie oder dem zugänglichen Bereich. Daher ist die Energie- und Impuls-Erhaltung nicht gewährleistet und das Oberflächenplasmon kann nicht durch das angrenzende Dielektrikum angeregt werden.

Um trotzdem Oberflächenplasmonen anregen zu können, muss die Dispersionsrelation des Oberflächenplasmons geändert werden. Da dieses ein senkrecht zur Grenzfläche gerichtetes evaneszentes Feld besitzt, wird die Disper-

sionsrelation bei einem Dielektrikum mit begrenzter Dicke durch die hinter dem angrenzenden Dielektrikum folgende Schicht ebenfalls beeinflusst. Um eine entsprechende Anpassung der Dispersionsrelation zur Anregung des Oberflächenplasmons zu erreichen, muss das angrenzende Dielektrikum daher hinreichend dünn sein. Eine Möglichkeit der Anregung ist über die Kretschmann-Konfiguration (auch: Kretschmann-Raether-Konfiguration) gegeben [64, 65]. Zur Vereinfachung soll zunächst Luft als zweites dielektrisches Medium angenommen werden. Das Dielektrikum mit dem wesentlich höheren Brechungsindex $n_{\text{Dielektrikum}} > n_{\text{Luft}}$ wird zur Vereinfachung weiterhin als Dielektrikum bezeichnet. Die Luft befindet sich hierbei auf der dem Dielektrikum abgewandten Seite des Metalls (siehe Abbildung 2.9).



Abbildung 2.9: Kretschmann-Konfiguration mit Dielektrikum und Luft und evaneszentem Feld des Oberflächenplasmons an der Metall-Luft-Grenzfläche

Die Metallschicht muss hierbei so dünn sein, dass das evaneszente Feld des Oberflächenplasmons durch das Metall in die Luft hineinreicht und somit die dielektrische Funktion des Metalls eine modifizierte Dispersionsrelation des Oberflächenplasmons ergibt. Da die metallische Eigenschaft der dielektrischen Funktion weiterhin erfüllt sein muss, aber gleichzeitig ein gewisser Anteil durch die dielektrische Funktion der Luft gegeben ist, ist hier die Abgrenzung zu zwei Grenzfällen (metallische bzw. dielektrische Eigenschaft) nicht ohne Weiteres gegeben. Am einfachsten vorstellbar ist jedoch die Anschauung, dass bei der Dispersionsrelation des Oberflächenplasmons die dielektrische Funktion des Metalls „aufgeweicht“ wird und daher eine Dispersionsrelation des Oberflächenplasmons entsteht, die durch den im Dielektrikum möglichen Wellenvektor angeregt wird.

Um im Dielektrikum einen Wellenvektor unter einem bestimmten Winkel zu erzeugen wird meist ein Halbzylinderprisma (oder eine Halbkugel) eingesetzt, bei dem der Lichtstrahl senkrecht auf die Rundung trifft. Auf diese Weise ergibt sich eine rotationssymmetrische Konfiguration, bei der der Wellenvektor immer auf den Mittelpunkt trifft und dort die zur Grenzfläche planare Komponente $k_x = n_{\text{Dielektrikum}} \sin \theta \frac{2\pi}{\lambda}$ besitzt und somit ein entsprechendes Oberflächenplasmon anregen kann.

Bei der Kretschmann-Konfiguration wurde als zusätzliches Medium jeweils Luft angenommen. Andere Medien sind hierbei natürlich ebenfalls möglich, allerdings muss, um eine Anregung des Oberflächenplasmons zu gewährleisten, der Brechungsindex dieses Mediums unterhalb dem des Dielektrikums liegen. Ferner ist auch die Metallschichtdicke bei der Kretschmann-Konfiguration entsprechend zu berücksichtigen [66, 67]. Abhilfe kann ggf. geschaffen werden, indem der Brechungsindex des Dielektrikums, durch das das Licht einfällt und das Oberflächenplasmon anregt, ebenfalls erhöht wird. Zu beachten ist hierbei allerdings, dass sich diese Veränderung auch wiederum auf die Dispersionsrelation des Oberflächenplasmons auswirkt.

Zusammenfassend kann mittels Kretschmann-Konfiguration ein Oberflächenplasmon angeregt werden. In der Umkehrung, d.h. mit einem bereits angeregten Oberflächenplasmon, lässt sich dies durch die umgekehrte Anwendung der Kretschmann-Konfiguration zur Abstrahlung eines Oberflächenplasmons zur Umwandlung in Licht nutzen. Da in OLEDs das Oberflächenplasmon über Nahfeldkopplung angeregt wird, kann die Kretschmann-Konfiguration genutzt werden, um das Oberflächenplasmon an Luft auszukoppeln und somit die Effizienz der OLED zu steigern.

Wie bereits in Abschnitt 2.5 erwähnt, muss in der OLED der Purcell-Faktor berücksichtigt werden. Durch Anpassung von Schichtdicken kann daher die Dipolabstrahlung insbesondere bei Emittern mit geringer IQE gesteigert werden.

Prinzipiell führt ein hoher Purcell-Faktor auch zu einer Steigerung der Effizienz einer OLED, da die strahlenden Energiekanäle und somit auch die direkte Emission gesteigert werden, allerdings ist dies nicht notwendigerweise der Fall. Bei den Simulationen in Kapitel 4 beispielsweise ist zu beachten, wodurch der Purcell-Effekt entsteht: ein durch eine starke Kopplung an das Oberflächenplasmon hervorgerufener hoher Purcell-Faktor kann beispielsweise zu einem starken optischen Verlustkanal führen, da das Oberflächenplasmon nicht zur direkten Emission beiträgt und nur sehr schwer ausgekoppelt werden kann, wodurch sich die externe Quanteneffizienz der OLED trotz höherem Purcell-Faktor verringern kann.

Eine weitere Möglichkeit zur Erhöhung der Auskopplung unabhängig von der Moden-Art ist die Vermeidung des hohen Brechungsindex der organischen Schichten durch die Absenkung des Brechungsindex organischer Schichten oder das Einbringen zusätzlicher, niedrig-brechender Schichten. Im Idealfall wird der effektive Brechungsindex des OLED-Schichtsystems soweit gesenkt,

dass kein Unterschied mehr zum Glassubstrat besteht und die Wellenleitermoden zu Substratmoden werden. Diese Methode wird in Kapitel 5 näher behandelt.

2.8 Prozessierung

Die an der Universität Augsburg hergestellten Proben sind aufgrund der leichten Prozessierung üblicherweise Substratseitig emittierend. Zur Untersuchung von Streuschichten bzw. als Referenz zu den oberseitig emittierenden OSRAM-OLEDs wurden auch eigene oberseitig emittierende OLEDs hergestellt. Des weiteren wurden auch beidseitig emittierende OLEDs hergestellt, so dass zwischen drei unterschiedlich emittierenden OLEDs mit entsprechend geänderter Prozessierung und Schichtaufbau unterschieden werden muss.

Bei Substratseitig emittierenden OLEDs wurde als Ausgangsmaterial $(10 \times 10) \text{ cm}^2$ große Glasplatten mit bereits vorstrukturierter ITO-Schicht verwendet, so dass nach der Vereinzelung mittels Glasschneider $(2 \times 2) \text{ cm}^2$ große Substrate entstanden. Die Schichtdicke von ITO weist aufgrund der Herstellung Werte von 140 nm und 180 nm auf. Diese Substrate wurden im Reinraum für jeweils 10 Minuten im Ultraschallbad mit Aceton (Reinheit >99,9 %), Isopropanol (Reinheit >99,9 %) und demineralisiertes Wasser gereinigt. Zwischen der Reinigung mit Isopropanol und Wasser wurden die Substrate mit demineralisiertem Wasser abgespült. Nach dem letzten Reinigungsschritt wurden die Substrate mittels Druckluft trocken geblasen. Zur Erhöhung der Austrittsarbeit vom ITO sowie zur besseren Benetzung wurden die Proben für 30 min UV-Ozon behandelt. Die erste aufgebrachte organische Schicht der Substrate bestand aus einer PEDOT:PSS-Mischung, welche mittels Drehschleuderbeschichtung (spin-coating) auf die ITO-Seite mit höchster Beschleunigungsstufe und 5000 U/min für 30 s aufgebracht wurde, so dass die Schichtdicke typischerweise 45 nm beträgt. Das Polymer liegt hierbei in wässriger Lösung vor, so dass das gesamte Substrat damit beschichtet wurde und durch die weitere Prozessierung Leckströme möglich sind. Aufgrund der Verhältnisse von Schichtdicke der organische Schichten ($\approx 100 \text{ nm}$ – 200 nm) zu den lateralen Abmessungen ($\approx \text{cm}$) sowie den Leitfähigkeiten der Metall-Elektroden und der der organischen Schichten sind diese jedoch vernachlässigbar.

Neben der elektrischen Bedeutung der PEDOT:PSS-Schicht als Lochinjektionsschicht dient diese zugleich als Glättungsschicht der rauen ITO-Schicht, so

dass das Eindringen von ITO-Spitzen in darüberliegende Schichten reduziert wird und eine planare Fläche entsteht.

Zum Trocknen der PEDOT:PSS-Schicht wurden die Substrate für 30 min auf einer Heizplatte bei 120 °C gelegt. Die so entstandenen Substrate wurden in eine Handschuh-Box mit Schutzatmosphäre (reiner Stickstoff mit Sauerstoff- und Wasserfilterung) eingeschleust und in eine in diese integrierte Aufdampfanlage eingebaut. Die organischen Materialien wurden bei einem typischen Druck von $4 \cdot 10^{-7}$ mbar mit einer Aufdampfrate von 1 Å/s verdampft. Eine Ausnahme hiervon sind die Auskoppelstrukturen mit Schichtdicken > 200 nm; diese wurden mit 2 Å/s–2,5 Å/s aufgedampft. Zur Bedampfung wurden (1×1) cm² große Schattenmasken zum Begrenzen der organischen Schicht verwendet. Zuletzt wurde die Metall-Elektrode bestehend aus Ca und Al mittels Finger-Masken aufgedampft; der typische Druck lag auch hier bei etwa $4 \cdot 10^{-7}$ mbar. In Abbildung 2.10 ist die Anordnung einer an der Universität Augsburg prozessierten OLED dargestellt.

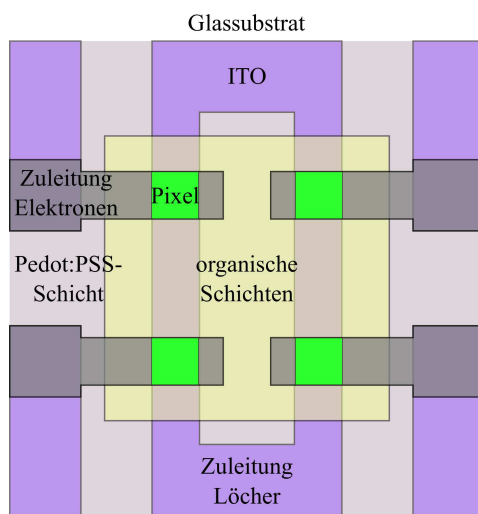


Abbildung 2.10: OLED-Layout von an der Universität Augsburg

Bei den oberseitig emittierenden OLEDs wurde die ITO-Schicht durch eine Silber-Schicht (typische Schichtdicke 100 nm) ersetzt, so dass weiterhin eine hohe Leitfähigkeit der Elektrode gewährleistet ist und, da die oberseitige Elektrode semi-transparent sein muss, eine Elektrode mit hoher Reflektivität vorhanden ist.

Bei den beidseitig emittierenden OLEDs wurde, wie bei den unterseitig emittierenden OLEDs, die ITO-Schicht verwendet und, wie bei den oberseitig emittierenden OLEDs, eine semi-transparente oberseitige Elektrode aufgedampft.

Bei allen Aufdampfvorgängen wurden die Aufdampfzeiten und Schichtdicken über Schwingquarze und für die einzelnen Materialien hinterlegte Korrekturfaktoren während des Aufdampfens bestimmt. Zum Dotieren bzw. Ko-Verdampfen wurden diese entsprechend über zwei unabhängige Schwingquarze überwacht. Die Aufdampfzeit der organischen Materialien wurde mittels Heizleistung manuell geregelt. Da bei Perfluortetracosan (PFTC) die Verdampfungstemperatur im Vakuum bereits bei 50 °C lag und auf eine Nachregelung der Verdampfungsrate durch Änderung der Heizleistung zu stark reagierte, wurde beim Ko-Verdampfen mit anderen Materialien die Heizleistung des PFTCs beim Erreichen der Verdampfungsrate von 1 Å/s auf langsame Abkühlungsgeschwindigkeit eingestellt und die Aufdampfzeit des zweiten ko-verdampfenden Materials an die Aufdampfzeit des PFTCs angepasst.

Die von OSRAM zur Verfügung gestellten oberseitig emittierenden OLEDs wurden aufgrund der Größe von $(2,5 \times 2,5) \text{ cm}^2$ in einen universell einsetzbaren Halter montiert und die Schattenmaske durch zugeschnittene Aluminiumfolie, welche direkt auf den OLEDs befestigt wurden, ersetzt. Die Aufdampfzeit und -druck betrugen beim Aufdampfen der Auskoppelstruktur, wie bei den selber hergestellten Proben, typischerweise 2 Å/s–2,5 Å/s bei $4 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$.

2.9 Untersuchungsmethoden

Zur Untersuchung der hergestellten Proben wurden verschiedene Messaufbauten verwendet, die im Folgenden kurz beschrieben werden.

Zur Winkel- und Wellenlängen-abhängigen Untersuchung von OLEDs wurde der in Abbildung 2.11 dargestellte Aufbau verwendet. Hierbei wurde die OLED mittels Laser angeregt und die Emission gemessen. Da die Laserdiode mit einer Wellenlänge von 375 nm eine starke Nebenemission oberhalb von 400 nm aufwies, wurde hier ein Bandpassfilter zur Filterung der Laserlinie eingesetzt. Die von der OLED ausgehende Emission wurde mittels Kollimatorlinse und Glasfaser zum Spektrometer geleitet; die Laserlinie wurde durch einen 400 nm Langpass-Filter geblockt. Um trotzdem einen direkten Durchgang des Lasers auf den Filter und das Spektrometer zu vermeiden, wurden die OLEDs unter einem Winkel von 45° angeregt. Aufgrund von Reflektionen kann somit unter 45° eine zusätzliche Anregung („Artefakt“) entstehen, die allerdings aufgrund der in einem kleinen Winkelbereich auftretenden Emission im Vergleich

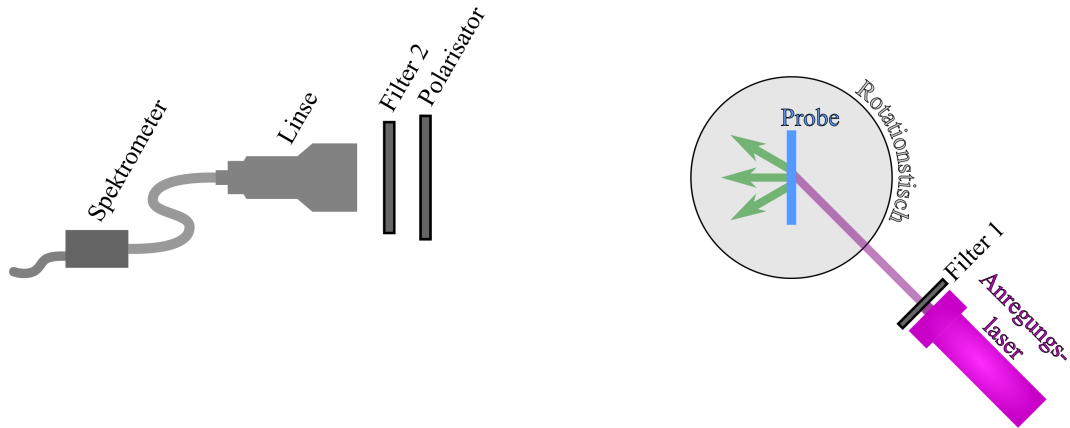


Abbildung 2.11: Versuchsaufbau zur winkelabhängigen Emission der durch Gitterstrukturen hervorgerufenen Streuwirkung auf gefangene Moden eines Schichtsystems; Filter 1 ist ein Bandpass-Filter zum Herausfiltern unerwünschter Nebenemissionen des Lasers; Filter 2 ist ein Langpass-Filter zum Blocken der Laser-Linie

zur der Emission der OLED vernachlässigbar ist. Zur Untersuchung unterschiedlicher Polarisierungen wurde in den Strahlengang der OLED-Emission ein Polarisator gestellt.

Die externen Quanteneffizienzen der OLEDs wurden durch die Messung in einer Integral- bzw. Ulbrichtkugel mit Spektrometer-Anschluss und mittels hinterlegten Kalibrationsfaktoren sowie den elektrischen Daten der OLED bestimmt.

Die Strom-Spannungs-Kennlinie wurde in einer geschlossenen Box gemessen, in der mittels Photodiode (inklusive radiometrischem Filter) die Emissionsstärke bestimmt wurde. Über diese Messbox wurde ggf. über das Photostrom-zu Proben-Strom-Verhältnis eine der externen Quanteneffizienz proportionaler Wert ermittelt.

2.10 Simulation von optischen Eigenschaften

Neben der experimentellen Untersuchung von OLEDs wurden zur Unterstützung Simulationen von optischen Eigenschaften der OLED herangezogen, auf deren Grundlage im Folgenden näher eingegangen wird; für eine ausführliche Behandlung sei auf [68–72] verwiesen.

2.10.1 Dipolmodell

Zur theoretischen Beschreibung des Excitonenzersfalls in einer OLED wird von einem Dipolmodell ausgegangen, welches zum Einen durch Absorption gedämpft, zum Anderen durch Reflektionen an Grenzflächen getrieben ist. Ursprünglich wurde das Dipolmodell von Sommerfeld zur Beschreibung von Radiowellen in der Erdatmosphäre beschrieben, wobei hier bereits auf sich ausbreitende als auch an Grenzflächen gefangene Wellen berücksichtigt wurden [73]. Dieses Modell wurde von Chance, Prock und Silbey auf Dünnsichtssysteme angewendet [74]. Hierbei werden die Schichten als eben und in lateraler Ausdehnung als unendlich, die Schichtdicken hingegen als dünn angenommen, was aufgrund der Ausdehnungen (laterale Ausdehnung der OLED: mm-dm, Dicke des OLED-Schichtsystems: $0,3\,\mu\text{m}$ – $1\,\mu\text{m}$) als gerechtfertigt anzusehen ist.

Zur Umsetzung des Modells in der Simulation wird das Schichtsystem der OLED in einen ober- und einen unterhalb der Emissionszone liegenden Halbraum unterteilt und mittels Matrix-Transfer-Methode [75] unter Berücksichtigung der jeweiligen Schichtdicken und deren Brechungsindices zu einem Satz s- und p-polarisierter Fresnel-Koeffizienten zusammengefasst. Die Emissionszone des Dipols wird dabei als unendlich dünn und die äusserte Schicht der Halbräume (üblicherweise Substrat und Luft) als halbusendlich und daher automatisch als absorptionsfrei gesetzt.

Zur Ermittlung der Auswirkungen des Dipolfeldes wird dieses in ebene Wellen zerlegt, die über den planaren Wellenvektor in eine Richtung (k_x) definiert sind und damit die Wechselwirkung mit den Schichten, die über die Fresnel-Koeffizienten zusammengefasst wurden, für die Kavität sowie den oberen bzw. unteren Halbraum unter Berücksichtigung des Emissionsspektrums ermittelt. Dadurch werden in Abhängigkeit der Wellenlänge und des planaren Wellenvektors k_x zum Einen die vom Dipol abgegebene und innerhalb der Kavität vorhandene und zum Anderen die in die Halbräume und damit in die jeweiligen äussersten Medien der Halbräume (Substrat und Luft) ausgekoppelte Intensität des elektrischen Feldes berechnet. Durch die Verwendung des planaren Wellenvektors ist die Betrachtung von elektrischen Feldern mit imaginärem Wellenvektor, d.h. evaneszenten Wellen wie dem Oberflächenplasmon möglich. Da das Dipolmodell für zu große imaginäre Werte des Wellenvektors einen quadratischen Anstieg der Leistung aufweist [76], wird als Obergrenze des planaren Wellenvektors üblicherweise $4 \cdot 10^7 \text{ 1/m}$ festgesetzt, so dass das Oberflä-

chenplasmon sehr gut erfasst aber die kritische Grenze des Dipolmodells nicht überschritten wird.

Al	100 nm
Ca	10 nm
BPhen	60 nm
CBP:Irppy ₃	10 nm
NPB	60 nm
PEDOT:PSS	45 nm
ITO	135 nm
Substrat	

Abbildung 2.12: Schichtsystem einer OLED

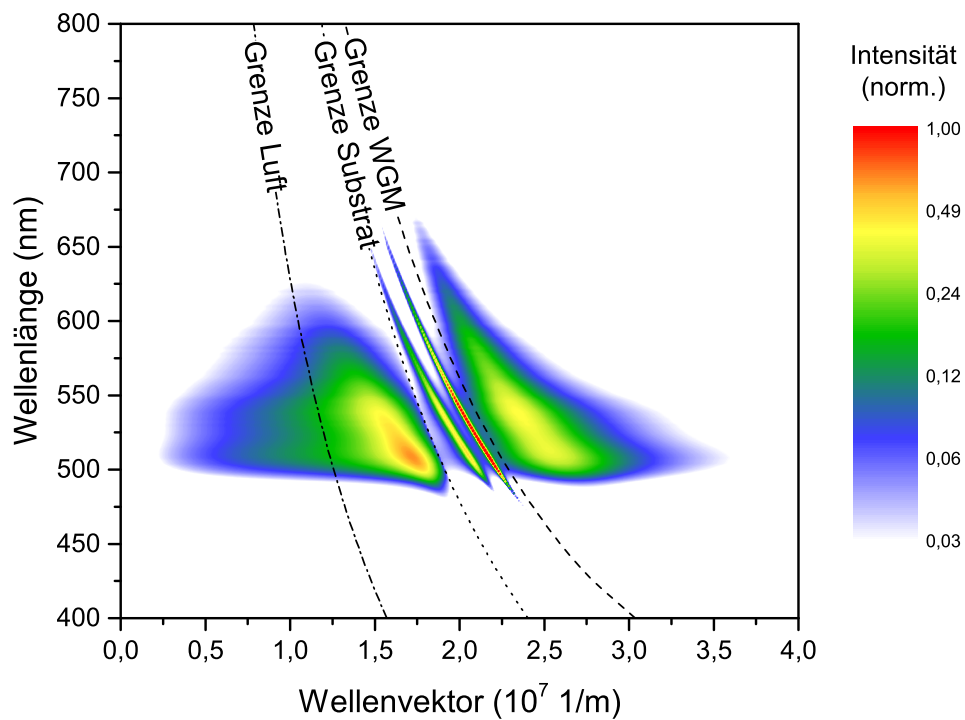


Abbildung 2.13: Simuliertes Leistungsspektrum des Schichtsystems von Abbildung 2.12 mit (berechneten) Grenzen

Exemplarisch ergibt sich für das in Abbildung 2.12 angegebene Schichtsystem dadurch das in Abbildung 2.13 angegebene Intensitätsspektrum im Inneren des OLED-Schichtsystems.

2.10.2 Purcell-Faktor und Strahlungsanteile

Für den Purcell-Faktor F gilt mit $P_{\text{OLED,ges}}$, der gesamten in der OLED abgegebenen Leistung und $P_{\infty,\text{ges}}$, der gesamten im unendlich ausgedehnten Medium (d.h. ohne Reflexionen):

$$\frac{P_{\text{OLED,ges}}}{P_{\infty,\text{ges}}} = F \cdot q_{\text{int}} + (1 - q_{\text{int}})$$

mit:

$$P_{\text{OLED}} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \int_0^{\infty} I(k_x, \lambda) dk_x d\lambda$$

In der Simulation wird hierfür die für P_{OLED} notwendige Integration aufgrund der diskreten Werte durch Summation ersetzt, welche auf die vorgegebenen und üblicherweise ausreichenden Grenzen beschränkt ist:

$$P_{\text{OLED}} = \sum_{400 \text{ nm}}^{800 \text{ nm}} \sum_{1 \cdot 10^5 \text{ 1/m}}^{4 \cdot 10^7 \text{ 1/m}} I(k_x, \lambda)$$

Anhand des planaren Wellenvektors werden im Intensitätsspektrum die vier, in Abschnitt 2.6 bereits beschriebenen, Bereiche unterschieden:

- direkte Emission: $0 < k_x \leq \frac{2\pi}{\lambda}$ (2.5)

- Substrat-Emission: $\frac{2\pi}{\lambda} < k_x \leq \frac{2\pi}{\lambda} n_{\text{Substrat}}$ (2.6)

- Wellenleitermoden: $\frac{2\pi}{\lambda} n_{\text{Substrat}} < k_x \leq \frac{2\pi}{\lambda} n_{\text{OLED}}$ (2.7)

- Oberflächenplasmon: $\frac{2\pi}{\lambda} n_{\text{OLED}} < k_x$ (2.8)

n_{OLED} ist hierbei der effektive Brechungsindex der OLED-Schichtsystems, der sich durch den Ersatz der Schichten, in denen sich Wellenleitermoden ausbilden können (organische Schichten innerhalb der Kavität und ITO), durch eine (zusammengefasste) Schicht ergibt. Die Grenze zwischen Wellenleitermode und Oberflächenplasmon ist daher der Bereich, in dem sich keine Wellenleitermoden in der OLED mehr ausbreiten können. Für OLED-Systeme, bei denen sich nur eine Organik-Metall-Grenzfläche befindet, so dass nur ein relevantes Oberflächenplasmon vorhanden ist, und das nur über das evaneszente Feld innerhalb der organischen Schichten und dem Metall bestimmt wird, ist dies eine hinreichende Bedingung. Bei Schichtsystemen, die jedoch niedrig-brechende Schichten nahe an der Organik-Metall-Grenzfläche enthalten, kann der pla-

nare Wellenvektor des Oberflächenplasmons aufgrund des evaneszenten Feldes und dem dadurch niedrigen (Dielektrikums-)Brechungsindex des Oberflächenplasmons unterhalb der in der Simulation berechneten Wellenleitermode-Oberflächenplasmon-Grenze liegen. Hierdurch kann sich der oben angegebene Intensitätsbereich des Oberflächenplasmon (Gleichung (2.8)) mit dem der Wellenleitermode (Gleichung (2.7)) überlagern, so dass die angegebene Grenze zu einer fehlerhaften Zuordnung der Intensitäten führt.

Durch Integration (bzw. Summation) über die jeweiligen Bereiche im Verhältnis zur abgestrahlten Leistung in der OLED ergibt sich dadurch der jeweilige Anteil η des Emissionskanals:

$$\eta_{\text{Luft}} = \left(\sum_{400 \text{ nm}}^{800 \text{ nm}} \sum_{k_{x,\min}}^{\frac{2\pi}{\lambda}} I(k_x, \lambda) \right) / P_{\text{OLED}} \quad (2.9)$$

$$\eta_{\text{Substrat}} = \left(\sum_{400 \text{ nm}}^{800 \text{ nm}} \sum_{\frac{2\pi}{\lambda}}^{\frac{2\pi}{\lambda} n_{\text{Sub.}}} I(k_x, \lambda) \right) / P_{\text{OLED}} \quad (2.10)$$

$$\eta_{\text{Wellenleitermoden}} = \left(\sum_{400 \text{ nm}}^{800 \text{ nm}} \sum_{\frac{2\pi}{\lambda} n_{\text{Sub.}}}^{\frac{2\pi}{\lambda} n_{\text{OLED}}} I(k_x, \lambda) \right) / P_{\text{OLED}} \quad (2.11)$$

$$\eta_{\text{Oberflächenplasmon}} = \left(\sum_{400 \text{ nm}}^{800 \text{ nm}} \sum_{\frac{2\pi}{\lambda} n_{\text{OLED}}}^{k_{x,\max}} I(k_x, \lambda) \right) / P_{\text{OLED}} \quad (2.12)$$

Kapitel 3

OLEDs mit nanokugellithographischer Auskoppelschicht

Die ersten Versuche der Kugelpräparation wurden von Markus Bachschmid [77], die Probenpräparationen mit RCA-Reinigung und Spin-Coating von Daniel Fluhr [78], die Probenpräparation der Schichtsystems mit 40 nm Alq_3 auf Glassubstrat und 200 nm auf NSF6-Substrat sowie die Messungen daran von Florian Riedlberger [79] und die Probenpräparation von Abbildung 3.6 und die Probenpräparation der OLEDs mit in die Unterseite integriertem Gitter sowie die Messung an der OLED von Andre Walter [80] durchgeführt.

3.1 Probenpräparation

Zur Herstellung von optischen Gittern auf Substraten wurde von J. Frischeisen [51] bereits das Elektronenstrahlolithographie-Verfahren verwendet. Die zur Strukturierung großer Flächen (Größenordnung cm^2) notwendige Strahlzeit liegt jedoch bei einigen Stunden und ist damit aufgrund langer Prozessierzeiten und hohem Verschleiss der Anlage sogar im Labormassstab wenig praktikabel.

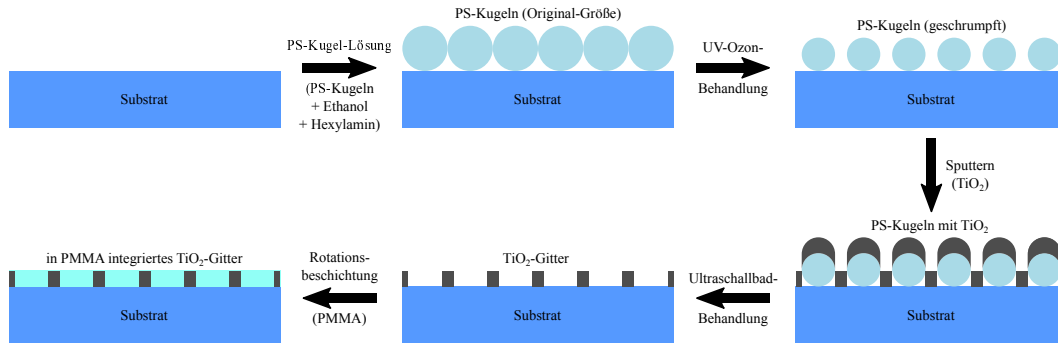


Abbildung 3.1: Schematische Herstellung eines nanolithographischen Gitters

Als Alternative wurde daher die Nanokugel-Lithographie, deren Prozessierung in Abbildung 3.1 dargestellt ist und bereits am Lehrstuhl eingesetzt wurde, verwendet. Hierbei wurden Polystyrol-Kugeln der Firma Polysciences [81] in der Größe von ca. 500 nm verwendet, wobei die Verwendung deutlich kleinerer (0,2 μm) oder größerer Kugeln (10 μm) möglich wäre.

Da sich zur Herstellung von Kugelschichten der Neigungstrockner (Schräg-Stellung des Substrates und Eintrocknen lassen) als wenig erfolgreich erwiesen hatte, wurden als Alternativen die Drehschleuderbeschichtung und die Floating-Methode angewendet, deren Prozessierungen im Folgenden beschrieben werden.

Als Trägersubstrat wurden die gleichen Glassubstrate bzw. Reinigungsschritte wie bei der OLED-Herstellung ohne ITO-Schicht (siehe Abschnitt 2.8) verwendet bzw. angewendet.

Bei der Drehschleuderbeschichtung wurden zur Erhöhung der Probenausbeute mit geeigneten Kugellagen einige Proben zusätzlich mittels der in der Mikroelektronik gebräuchlichen [82] RCA-Reinigung behandelt. Hierbei sollten nach der Standard-Reinigung eventuell weiterhin vorhandene Rückstände von organischen Materialien, Metallen oder Alkaliionen entfernt werden. Dazu wurden die Proben für jeweils 15 min in folgende 70 °C warme Lösungen gestellt:

- Schwefelsäure (95 %) und Wasserstoffperoxid (35 %); Verhältnis 2:1
- Ammoniumhydroxid (25 %) und Wasserstoffperoxid (35 %); Verh. 1:1
- Salzsäure (35 %), Wasser (demineralisiert) und Wasserstoffperoxid (35 %); Verh. 1:1:1

Abschliessend wurden die Proben mit demineralisiertem Wasser abgespült.

Zur Verarbeitung der erhältlichen Lösungen mit Polystyrol-Kugeln mussten diese ausgehend von 2,62 % angereichert werden. Hierzu wurde 1 ml der Aus-

gangslösung für 30 min zentrifugiert, so dass sich die Kugeln absetzten und das darüber befindliche Wasser von 800 µl mittels Mikropipette abgezogen werden konnten.

Durch Wiederholung von Verdünnung mit anderen Lösungsmitteln, Durchmischen und Abziehen von Flüssigkeit wurde der Wasser-Anteil erheblich reduziert (bis auf 1,5 %) und durch Ethanol und Ethandiol ersetzt. Die Lösungen wurden im letzten Herstellungsschritt im Ultraschallbad homogenisiert.

Für reine Kugel-Wasser-Suspensionen wurden bei der Drehschleuderbeschichtung verschiedene Rotationsparameter ausprobiert; das Optimum ergab sich bei 2500 U/min. Höhere Drehzahlen führten zum Aufreißen der Schicht, kleinere Drehzahlen zu Doppel- und Mehrfachlagen. Die Bildung von Kugelagglomeraten konnte im letzten Prozessschritt durch eine längere Aufenthaltszeit im Ultraschallbad reduziert werden; als Kompromiss wurde diese auf 1 h festgesetzt.

Da keine nennenswerten Auswirkungen der verschiedenen Lösungsmittelzusammensetzungen festgestellt werden konnten, wurden die Proben mit einer Lösung bestehend aus einem Volumen-Verhältnis von 13 % Kugeln, 36 % Ethanol, 36 % Ethandiol und 15 % Wasser verwendet, welche mit 2500 U/min für 240 sec durch Drehschleuderbeschichtung hergestellt wurden. Im weiteren Verlauf wurde auf die Floating-Methode zurückgegriffen, da diese aufgrund der simultanen Bedeckung mehrerer Proben einen verlässlicheren Vergleich der Proben untereinander liefern sollte und sich die Probengröße sehr einfach nach oben skalieren lässt, ohne dass Nebeneffekte, wie sie bei der Drehschleuderbeschichtung durch die radial zunehmende Fliehkraft auftreten können, zu erwarten sind.

Hierzu wurde eine 8,5 %-Kugellösung verwendet, bei der 850 µl Wasser abgezogen wurde. Durch die gezielte Zugabe von 150 ml Ethanol wurde die Dichte der Lösung verringert, so dass diese leichter an die Oberfläche steigt. Auf die Zugabe von Ethandiol wurde verzichtet, da diese sich, wie bei späteren Versuchen festgestellt wurde, als gutes Ablösemittel der Kugeln erwies. Bei der Floating-Methode mit einer im Vergleich zur Drehschleuderbeschichtung langen Prozessdauer und entsprechend langem Kontakt der Kugeln mit Ethandiol (~1 h bei der Drehschleuderbeschichtung, ~1 d bei der Floating-Methode) sollte somit eine unerwünschte Veränderung der Kugel vermieden werden.

Um eine größere homogene Kugellage zu erreichen, wurde der Zusammenhalt der Kugeln durch die Zugabe von 9,6 µl einer Ethanol-Hexylamin-Lösung

mit dem Gewichtsverhältnis 49:1 (9,4 µl Ethanol + 0,2 µl Hexylamin) verstärkt. Diese Lösung besaß nun einen Kugelanteil von 8,5 % und wurde mittels Ultraschallbad für 20 min durchmischt.

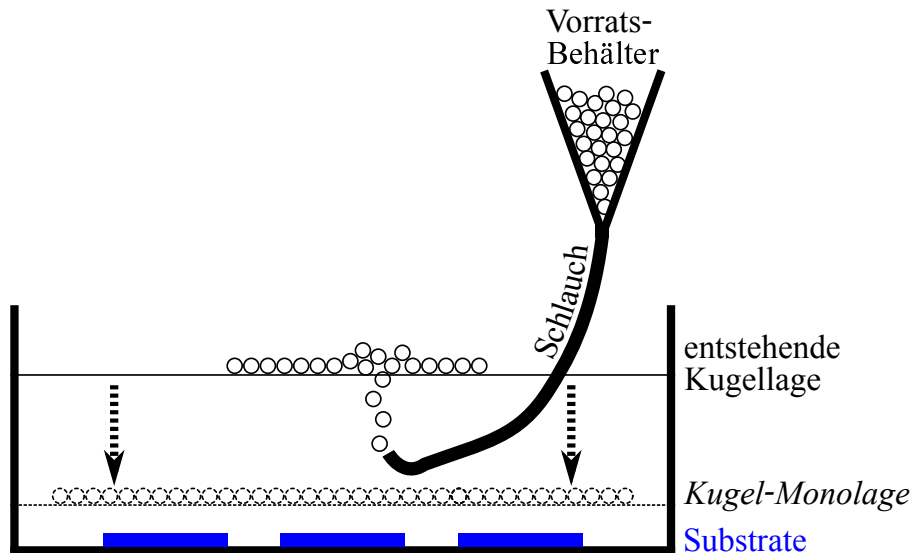


Abbildung 3.2: Herstellung von Kugel-Monolagen auf Substraten mittels Floating-Methode

Zur Herstellung der Kugelschichten wurden die gereinigten Glassubstrate auf den Boden einer mit demineralisiertem Wasser gefüllten Petrischale gelegt und in die Mitte der Schale eine Pipette platziert, so dass sich ein Ende des Schlauchs, der in die Pipette eingefädelt wurde, knapp unterhalb der Wasseroberfläche befand. Das andere Ende des Schlauchs wurde mit einer Spritze verbunden und in diese die Kugellösung eingefüllt. Nach dem Starten des Flusses und dem Beruhigen der Wasseroberfläche wurde die Kugellösung mit angepasster Geschwindigkeit durch den Schlauch ins Wasserbad geleitet und breitete sich kreisförmig aus. Die Fließgeschwindigkeit der Kugellösung und damit die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Kugeln auf der Wasseroberfläche wurde durch die Höhenverstellung der Spritze eingestellt. Nach der Leerung der Kugellösung wurde die Pipette entfernt und das Wasser durch einen Schlauch soweit abgelassen, bis sich die Kugellösung knapp oberhalb der Substrate befand, so dass sich durch die Verdunstung des Wassers über einen Tag die Kugeln aus der Lösung auf die Substrate legten. Während der gesamten Prozessierung wurde auf eine (durch Türen, Klimaanlage etc. verursachte) erschütterungs- und luftzugfreie Umgebung geachtet, da dadurch die Kugellösung im Wasserbad hierauf sehr empfindlich reagiert.

Zur weiteren Prozessierung sollten die mittels Drehschleuderbeschichtung bzw. Floating-Methode hergestellten Proben ggf. geschrumpft werden, ohne dass die Periodizität des Kugelgitters zerstört wird. Dies wurde mit dem Plasma-Ätz-Gerät *Plasma Prep₅* der Firma *GaLa Instrumente* durchgeführt, in welchem die Proben einem Luftplasma bei 0,3mbar und der Einstellung von 50 % Leistung ausgesetzt wurden. Durch die Einstellung der Plasmadauer zwischen 2min und 10min wurde der Schrumpfungsgrad der Kugeln verändert. Bei maximaler Dauer wurden diese auf etwa den halben Durchmesser geschrumpft, eine längere Dauer brachte keine weitere messbare Schrumpfung.

Die auf dem Substrat befindlichen Kugelmonolagen bilden bereits ein Gitter, das prinzipiell für weitere Versuche verwendet werden könnte. Bei der Verwendung in OLED-Strukturen gibt es allerdings ein paar zumeist nicht erwünschte Eigenschaften. Zum einen sind selbst die geschrumpften Kugeln mit einem Durchmesser von ca. 250nm deutlich größer als die Gesamtschichtdicke der im Labor an der Universität Augsburg hergestellten OLEDs, so dass die Kugeln an der Oberseite der OLED hinausragen würden und dadurch ein OLED-Schichtsystem mit integrierter Gitterstruktur kaum möglich ist.

Des weiteren sollte, um hohe Streufaktoren zu erhalten, der Brechungsindexkontrast¹ möglichst groß sein. Der Brechungsindex von Polystyrol liegt mit etwa 1,58 [83] nahe an dem des Substrats (etwa 1,52) und bietet lediglich zu den organischen Schichten mit dem Brechungsindex von etwa 1,8 einen mäßigen Kontrast. Daher wurden die Nanokugeln nur als Maske benutzt und ein Gitter aus TiO₂ hergestellt. TiO₂ besitzt mit einem Brechungsindex von 2,0 bis 2,45 (amorph) bzw. 2,5 (Anatas-Kristall) bis 2,7 (Rutil-Kristall) [84] somit, je nach Struktur des TiO₂ einen, im Vergleich zu den organischen Schichten, mäßigen bis sehr hohen Brechungsindexkontrast.

Die Gitterherstellung aus TiO₂ erfolgte durch reaktives Hochfrequenz-Sputtern in der Sputteranlage *UNIVEX 450 C*. Als Inertgas wurde Argon verwendet, dem 10 % Sauerstoff zugefügt wurden, so dass bei einem Druck von 0,3mbar das sich aus dem Target herausgeschlagene Titan mit dem Sauerstoff als TiO₂ auf die Probe absetzte. Durch die als Schattenmasken verwendete Monolage der Polystyrolkugeln wurde somit ein TiO₂-Gitter auf der Probe hergestellt. Die Höhe der Gitterstege wurde durch die Sputterzeit (ca. 1h) eingestellt; die Periodizität der Gitterstege war durch den Durchmesser der

¹Unterschied zwischen den Brechungsindices der jeweiligen Materialien

Kugeln definiert. Hierbei ist zu beachten, dass ein weiteres Schrumpfen der Polystyrol-Kugeln durch das Argon-Plasma mit Sauerstoff nicht restlos ausgeschlossen werden kann, allerdings wurde beim Sputtern, im Gegensatz zu dem für das beabsichtigte Schrumpfen eingesetzte Luftplasma im Plasma-Ätz-Gerät, keine bemerkenswerte Schrumpfung festgestellt.

Durch Variation der Sputter-Bedingungen ist möglicherweise ein Schrumpfen der Kugeln während der Gitter-Herstellung möglich, so dass auch beispielsweise dreiecks-artige Gitterstege vorstellbar sind. Des weiteren wäre durch unterschiedliche TiO_2 -Kristallstrukturen eine Variation des Brechungsindex möglich und eventuell auch die Gitterherstellung aus einer Lösung (z.B. durch Drehschleuderbeschichtung) denkbar.

Insbesondere die Kugelgröße und -anordnung ist ebenfalls variierbar und bei der Anwendung auf weißen OLEDs wünschenswert, da durch ein regelmässiges Kugelgitter ein genauer Gittervektor definiert ist, so dass die Gitterstreuung für bestimmte Wellenlängen bzw. Wellenvektoren am größten ist. Bei einfarbigen und weißen OLEDs, bei denen eine verstärkte Auskopplung einer bestimmten Farbe erforderlich ist, mag dies von Vorteil sein. Unregelmässige Gitterstrukturen hingegen lassen sich durch einfaches Mischen von verschiedenen Kugelgrößen erzielen, so dass eine breitbandigere Streuung entsteht, was für weiße OLEDs, die über einen großen Winkelbereich abstrahlen sollen, eine zusätzliche Effizienz liefern sollte.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden aufgrund der hohen Ausschussquote der Proben mit Kugelschichten und der aufwendigen Prozessierung der Gitterstruktur lediglich rechteckige Gitterstege mit einer TiO_2 -Struktur prozessiert und untersucht.

Um einen hohen Brechungsindex zu erhalten und die für die OLED-Herstellung eher störenden Kugeln zu entfernen wurde anfangs ein Klebefilm auf die Kugeln aufgebracht und die anhaftenden Kugeln damit abgezogen. Mit dieser Methode konnten zumeist relative viele, aber nicht alle Kugeln abgelöst werden und eine erneute Anwendung dieser Methode hätte an den Stellen, wo die Kugeln bereits entfernt wurden, zu einer Kontamination mit Kleberesten oder Beschädigung der Gitterstruktur geführt. Da sogar bei einmaliger Anwendung teilweise Klebereste auf der Probe gefunden wurden, wurde das Entfernen mit chemischen Lösungsmitteln getestet. Im Gegensatz zu üblichem Polystyrol, das durch Aceton aufgelöst wird, wurden die Polystyrol-Nanokugeln hierdurch nicht abgelöst. Statt dessen erwiesen sich Tetrahydrofuran und Ethandiol als

sehr erfolgreich, wobei letzteres aufgrund des etwas besseren Ergebnisses im Folgenden verwendet wurde.

Bei Proben mit ungeschrumpften Kugeln, die mit TiO_2 besputtert wurden, wirkte das TiO_2 wie eine Schutzschicht, so dass das Lösungsmittel nicht an die Kugeln herankam und diese vollständig ablösen konnte. Daher wurden diese Proben für 20 min im Plasma-Ätz-Gerät behandelt, so dass die Kugeln schrumpften und anschliessend durch ein Ultraschallbad mit Ethandiol für 20 min abgelöst wurden; bei Bedarf wurde diese Prozedur wiederholt.

3.2 Erwartung an die Auskopplung

Zum besseren Verständnis der experimentell erhaltenen Ergebnisse wird zunächst das zu erwartende Ergebnis der Auskopplung mittels Gitterstrukturen erklärt. Hierbei sind prinzipiell zwei Fälle zu unterscheiden, die im Folgenden erklärt werden.

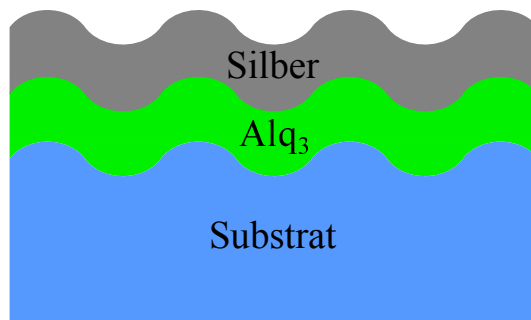


Abbildung 3.3: Gitterstruktur mit Schichtstruktur und Gitterstruktur auf der gleichen Seite (vgl. [51])

In Abbildung 3.3 ist eine Struktur abgebildet, bei der die Gitterwirkung auf der gleichen Seite wie die Schichtstruktur ist, wobei diese auf das Gitter gelegt wurde. Beispielsweise wurde dieses Verfahren von [51] angewendet, um das an der Alq -Silber-Grenzfläche auftretende Oberflächenplasmon auszukoppeln. Aufgrund der dabei sehr dicken Silber-Schichtdicke von 150 nm wird der effektive Brechungsindex des Oberflächenplasmons einerseits durch eine quasi halb-unendliche Silberschicht und andererseits durch die 30 nm dicke Alq_3 -Schicht sowie der daran anschliessenden quasi halb-unendlichen Glasschicht bestimmt. Die Silber- und Glasschicht dürfen in sehr guter Näherung als halb-unendlich angenommen werden, da deren Dicke sehr viel größer als die Eindringtiefe des Oberflächenplasmons in das jeweilige Material ist. Da der Brechungsindex einer voluminösen Alq_3 -Schicht mit 1,8 deutlich oberhalb des Brechungsindices von Glas mit 1,5 liegt, wird das Oberflächenplasmon einen effektiven Bre-

chungsindex besitzen, der oberhalb von Glas liegt, so dass eine Auskopplung ins Glas ohne strukturelle Veränderung der planaren Schichten nicht möglich ist. Durch das Aufbringen der bereits dargestellten Gitterstruktur hingegen befindet sich das Oberflächenplasmon weiterhin an der Alq_3 -Silber-Grenzfläche, allerdings wird durch das Gitter der Wellenvektor des Oberflächenplasmons derart verschoben, dass eine Auskopplung ins Glas und, durch die aufgesetzte Glas-Halbkugel, auch eine Abstrahlung an Luft ohne Totalreflektion stattfindet (siehe Abbildung 3.4).

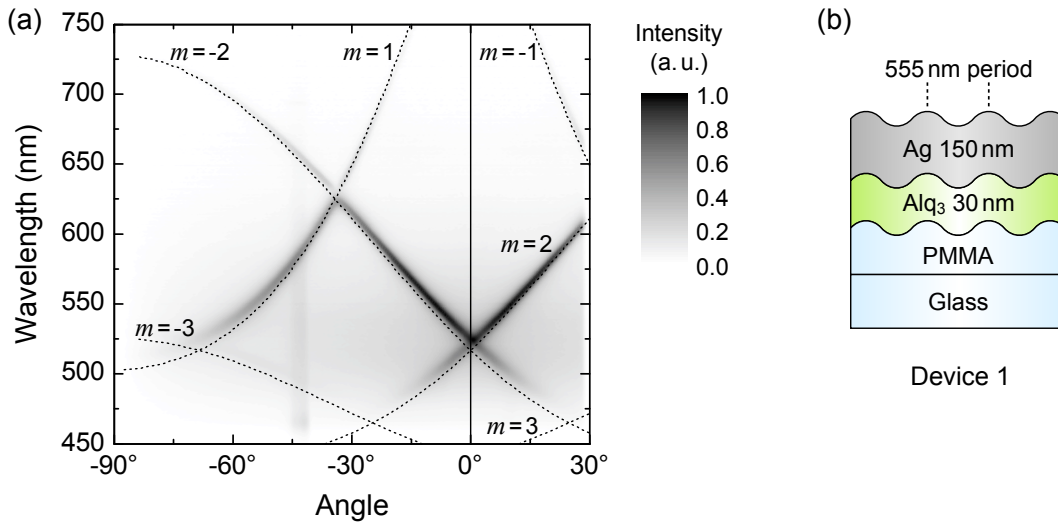


Abbildung 3.4: Auskopplung des Oberflächenplasmons durch eine Gitterstruktur, die mittels Nanoimprint-Verfahren hergestellt wurde; entnommen von Frischeisen, Abbildung 8.7 [51]

Wie hierbei gezeigt wurde, ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment und dem Plasmonenverlauf, welcher an einer planaren Grenzfläche simuliert wurde, und um Vielfache des reziproken Gittervektors verschoben wurde. Daher bleibt festzuhalten, dass die Streuung durch das Gitter die wellenlängen- bzw. wellenvektor-abhängige Lage des Oberflächenplasmons nicht nachweislich beeinträchtigt hat.

Die Beeinflussung von Wellenleitermoden mit planaren Grenzflächen verändert sich hingegen extrem beim Einbringen eines Gitters an eine Grenzfläche. Wie in den Literaturangaben [30, 85, 86] dargestellt ist, sind die Moden weiterhin im Schichtsystem vorhanden. Allerdings unterscheidet sich die Emission, wie sie mit Gitterstrukturen ausgekoppelt wird, von der ohne Grenzflächenmodifikation (nativ) grundlegend:

- die unter 0° auftretende Emission muss nicht in der Nähe der nativen Emission der Photolumineszenz (PL) liegen
- ausgehend von 0° spaltet sich die auftretende Emission winkelabhängig in 2 Äste auf: ein Ast zu höheren, einer zu niedrigeren Wellenlängen
- die Emission ist, im Gegensatz zur nativen PL-Emission, sehr schmal

Der planare Wellenvektor der Mode nach der Streuung k'_x ist mit

$$k'_x = k_0 \sin \alpha = \pm \frac{2\pi n_{eff}}{\lambda} \pm \frac{2\pi}{\Lambda} \quad (3.1)$$

k_0 : Wellenvektor

n_{eff} : effektiver Brechungsindex des Schichtsystems

α : Winkel zur Normalen der lateralen Ausdehnung

Λ : Gitterabstand

ähnlich wie in Gleichung (2.4). An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass sich der bei dieser Formel eingehende effektive Brechungsindex der (Wellenleiter-)Mode vom effektiven Brechungsindex des Oberflächenplasmons unterscheidet: bei beiden findet zwar eine Mittelung über die Brechungsindizes der Schichten statt, in denen die Mode auftritt. Die Wellenleitermoden besitzen jedoch eine elektrische Feldstärke, die ihr Maximum innerhalb einer Schicht bzw. der 'Ersatzschicht' besitzt. Im Gegensatz dazu ist die elektrische Feldstärke des Oberflächenplasmons an der Metall-Dielektrikum-Grenzfläche maximal und fällt exponentiell in die benachbarten Schichten ab. Die Ersatzschicht der Wellenleitermoden-Schichten muss daher eine begrenzte Ausdehnung in Richtung der Normalen besitzen, wohingegen die Ersatzschicht, welche zur Ermittlung des effektiven Brechungsindex des Oberflächenplasmons herangezogen wird, per Definition immer als halb-unendlich angenommen wird.

Zum besseren Nachweis wurden Proben bzw. Probenstellen mit regelmässig angeordneten Bereichen von Kugel-Monolagen präpariert und zur Untersuchung verwendet. Aufgrund des einheitlichen Wellenvektors ist bei einer Modenauskopplung eine winkeldispersive Emission zu erwarten. Diese ist im Allgemeinen nicht erwünscht, sollte sich jedoch durch das Einbringen gezielter Störungen (nicht-optimale Prozessierung, Verwendung einer Mischung aus unterschiedlichen Kugelgrößen) verringern lassen.

3.3 Probenuntersuchung

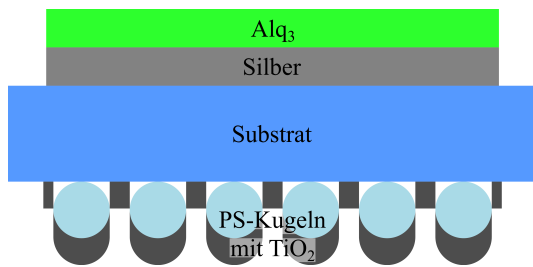


Abbildung 3.5: Probenstruktur zur Auskopplung von Moden mittels Gitterstrukturen

Zum Nachweis der Streuung von Moden, insbesondere von gefangenen Moden, wurde der in Abbildung 3.5 dargestellte Probenaufbau verwendet. Hierbei wurden auf einer Substratseite eine TiO_2 -Gitterstruktur durch Sputtern auf die Polystyrol-Kugellage aufgebracht und auf der anderen Substratseite das Schichtsystem prozessiert. Die räumliche Trennung der Gitterstruktur vom Schichtsystem wurde gewählt, da später bei industriell gefertigten Proben, deren Schichtsystem mit einer Verkapselung geschützt waren, diese Methode angewendet werden sollte. Des weiteren wäre eine Änderung der Gitterhöhe durch erneutes Sputtern ohne aufwendige erneute Prozessierung der Gitterstruktur möglich gewesen. Ausserdem sollte eine eventuell vorhandene Rückkopplung der Gitterstruktur mit Polystyrolkugeln auf die Modenerzeugung im Schichtsystem aufgrund der Substratdicke eher gering sein und ein leichteres Verständnis ermöglichen. Nachteilig ist hierbei, dass nur ins Substrat eingekoppelte Moden für die Gitterstreuung zugänglich sind, so dass das an der Metall-Organik-Grenzfläche befindliche Oberflächenplasmon nur mit entsprechend niedrigem effektiven Brechungsindex der Alq_3 -Schicht (und der Metallschicht) untersucht werden kann.

Zur Untersuchung wurden zwei verschiedene Schichtsysteme verwendet: zum einen ein Glassubstrat mit 40 nm Silber und 40 nm Alq_3 zur Untersuchung der Substratmode und zum anderen ein Hochindex-Substrat (NSF6) mit 40 nm Silber und 200 nm Alq_3 zur Untersuchung der Substrat- und Wellenleitermoden. Letzteres Schichtsystem ist aufgrund der Organik-Schichtdicke und des hohen Brechungsindex des Substrates mit einer industriell verkapselten OLED vergleichbar.

3.4 Ergebnisse an einfachen Schichtsystemen

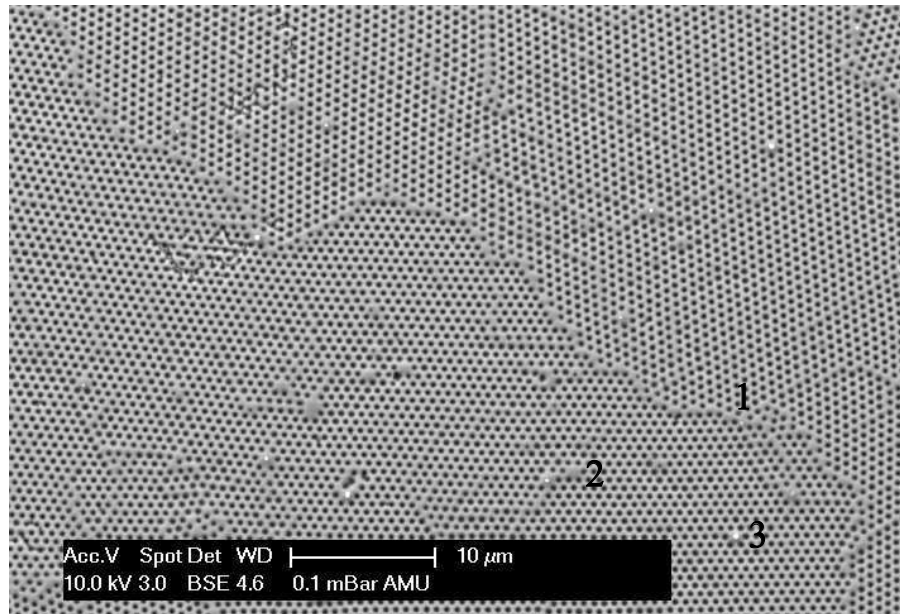


Abbildung 3.6: ESEM-Aufnahme eines ca. 100 nm hohen TiO_2 -Gitters, prozessiert mittels Nanokugel-Lithographie aus einer Monolage Polystyrolkugeln mit 750 nm Durchmesser; die Kugeln wurden nach dem Sputtern des Gitters entfernt; schwarze Stellen: Leerstellen der Polystyrol-Kugeln, graue Stellen: gesputtertes TiO_2 ; (1) Versetzungen / Korngrenzen, (2) Fehlstelle ohne Kugel, (3) Fehlstelle mit Doppellage

Abbildung 3.6 zeigt eine ESEM-Aufnahme einer Probe mit 750 nm Polystyrolkugeln und gesputtertem TiO_2 . Es zeigt sich insgesamt eine regelmässige Anordnung der Gitterstruktur, allerdings treten unterschiedliche Orientierungen und damit Versetzungen bzw. Korngrenzen auf. Des weiteren treten auch Defekte durch unbesetzte Gitterpunkte (fehlende Kugel) und Mehrlagen (übereinander liegende Kugeln) auf. Diese sind jedoch ausschliesslich vereinzelt und bilden keinen größeren, zusammenhängenden Bereich, so dass diese Defekte für die folgenden Messungen vernachlässigt werden. Da die Gitterstrukturen nach erfolgreicher Untersuchung der Proben aus dem vorangehenden Abschnitt auf industriell gefertigten oberseitig emittierenden OLEDs angewendet werden sollte, wurden die Polystyrol-Kugeln auf den jeweiligen Substraten gelassen, da das Ablösen der Kugeln nur im Ultraschallbad erfolgreich durchgeführt werden konnte und die Prozessierung der mit aufgebrachtener Gitterstruktur versehenen Proben im Ultraschallbad wahrscheinlich zu einer Beschädigung des fertig prozessierten darunter liegenden OLED-Schichtsystems zur Folge hätte.

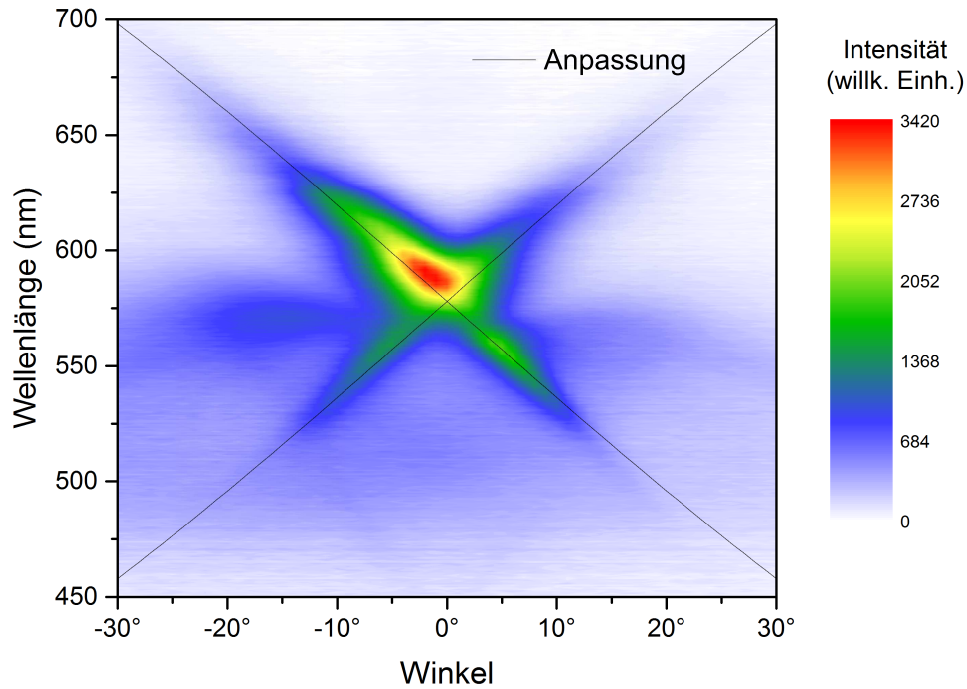


Abbildung 3.7: Winkelabhängiges Spektrum der Probe mit 40 nm Alq_3 und Glassubstrat; die eingezeichneten Kurven wurden händisch angepasst

Das winkelabhängige Spektrum der Probe mit 40 nm Alq_3 und Glassubstrat ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Deutlich zu sehen ist das vom Lambert'schen Strahler abweichende Verhalten; statt dessen treten das für Streuung von Moden typische Verhalten auf. Des weiteren ist um 530 nm nur eine sehr geringe Intensität erkennbar, so dass kaum bzw. keine direkte Emission vom Alq_3 durch die Silberschicht hindurch auftritt.

Wie in Abbildung 3.8 dargestellt, tritt unter 0° neben der über einen großen Wellenlängenbereich um 530 nm verteilten Emission auch eine scharfe Emissionsspitze bei einer Wellenlänge um 586 nm auf.

Letztere Emission wird aufgrund der für negative bzw. positive Winkel stattfindenden Aufspaltung in zwei Äste mit niedrigerer bzw. höherer Wellenlänge als ausgekoppelte Mode identifiziert; in Anhang B wird gezeigt, dass die Emission nicht unmittelbar aus einer um den reziproken Gittervektor verschobenen Mode stammt. Die Asymmetrie in der Intensität zwischen negativen und positiven Winkeln ist auf die während der Messung an Luft stattfindende Degradation zurückzuführen.

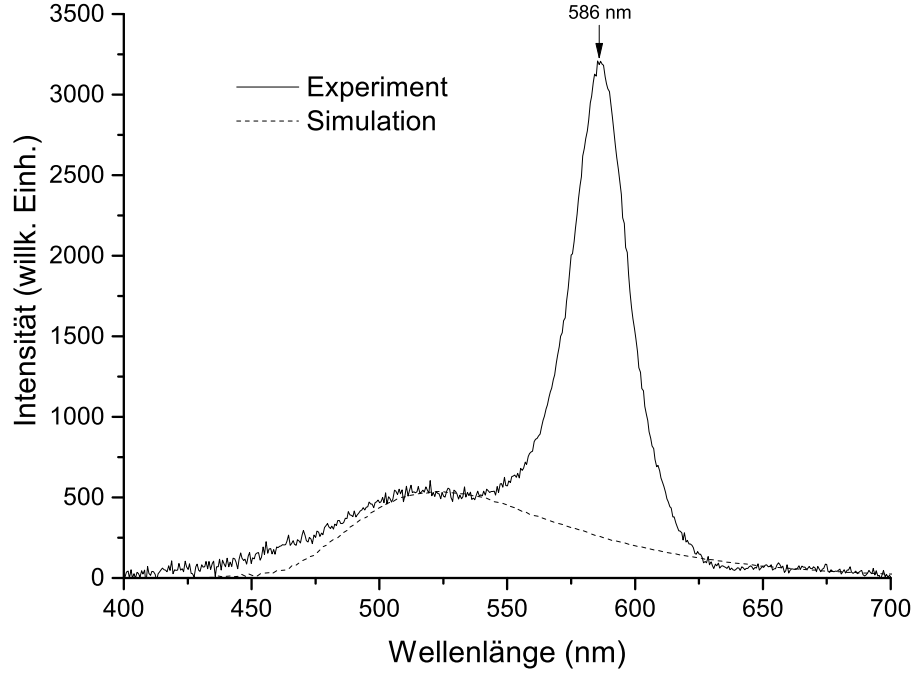


Abbildung 3.8: Spektren bei 0° der Probe mit 40 nm AlQ_3 und Glassubstrat; durchgezogene Linie: mittels Gitterstreuung abgestrahltes Spektrum, gestrichelte Linie: mittels Simulation ins Glassubstrat berechnete Emission für Glassubstrat ohne Gitterstruktur; das simulierte Spektrum wurde zur besseren Vergleichbarkeit mit dem experimentellen Spektrum entsprechend skaliert

Im winkelabhängigen Emissionsspektrum wurden die Fit-Kurven per Hand angepasst. Hierbei ergab sich die Formel:

$$\lambda_{nm} = 578 \pm \frac{\frac{k_x}{2\pi}}{\left(\frac{k_x}{2\pi}\right)^2 - \left(\frac{1}{\Lambda}\right)^2} \cdot \sin \alpha \quad (3.2)$$

mit

$k_x = 1,36 \cdot 10^7$, dem Wellenvektor der eingekoppelten Substratmode bei der Wellenlänge von 578 nm und

$\Lambda = 500$ nm, der Kugelgröße bzw. Gitterperiodizität.

Die Ursache der Emission um 570 nm Wellenlänge ist nicht eindeutig bestimmbar und wird daher auf eine diffuse Streuung einer Mode zurückgeführt. Insbesondere die nicht entfernten Polystyrol-Kugeln mit einem Brechungsindex von 1,58 und einer (geschrumpften) Größe von 250 nm könnten hier einen Beitrag leisten.

Es bleibt daher für dieses einfache Schichtsystem festzuhalten, dass die Streuung einer Mode nachgewiesen wurde.

Vor der Anwendung auf OSRAM-OLEDs wurde die Gitterstruktur auf einem Hochindex-Substrat mit Brechungsindex $n = 1,8$ aufgebracht und auf die Rückseite ein OLED-ähnliches Schichtsystem aus 40 nm Silber und 200 nm Alq_3 aufgebracht. Die gewählte Schichtdicke entspricht der einer typischen oberseitig emittierenden OLED, allerdings wurde hier zur Vereinfachung auf eine weitere, reflektierende Rückseite verzichtet. Insgesamt sollte daher dieses Schichtsystem als erste Vorlage zur Anwendung auf industrielle oberseitig emittierende OLEDs dienen.

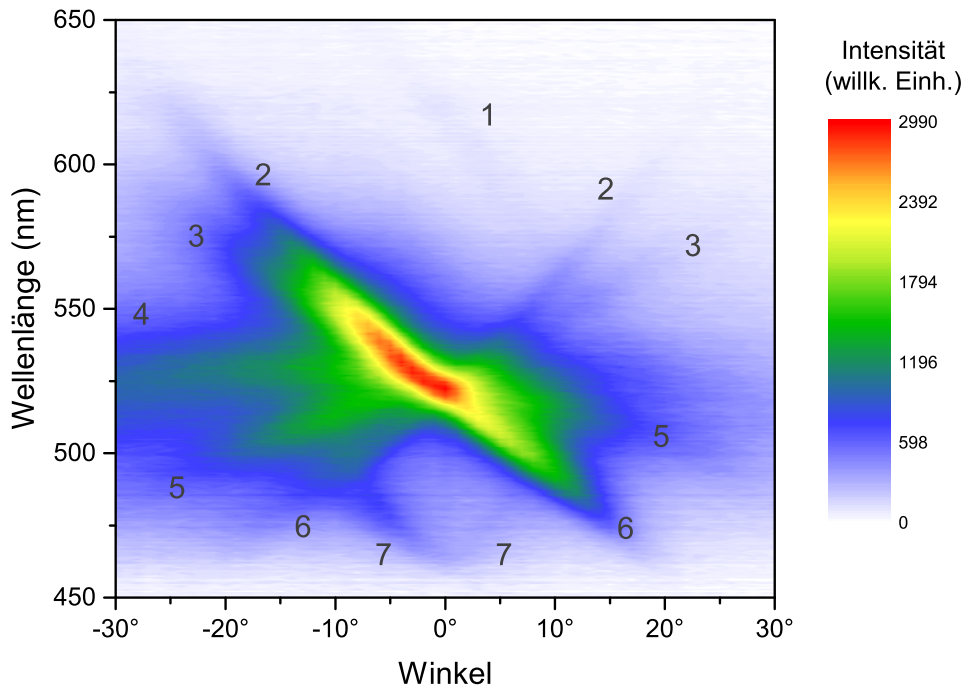


Abbildung 3.9: Winkelabhängiges Spektrum der Probe mit 200 nm Alq_3 und NSF6-Substrat; es zeigen sich insgesamt sieben verschiedene Emissionsäste

In Abbildung 3.9 ist die Emission der Probe dargestellt. Auch hier ist eine asymmetrische Emission erkennbar, allerdings kann dies nicht ausschliesslich auf Degradation zurückgeführt werden, da ein Ast im positiven Winkelbereich eine deutlich höhere Emission als im negativen Winkelbereich zeigt und damit eine Intensitätszunahme in entgegengesetzter Messrichtung vorhanden ist. Wahrscheinlich ist diese Asymmetrie durch eine fehlerhafte Justierung des Messaufbaus zurückzuführen. Unabhängig davon treten jedoch bei genauer Betrachtung sieben unterschiedliche Emissionsäste auf, die unabhängig von der Justierung sind. Eine konsistente Erklärung sämtlicher Emissionsäste konnte hierzu nicht gefunden werden.

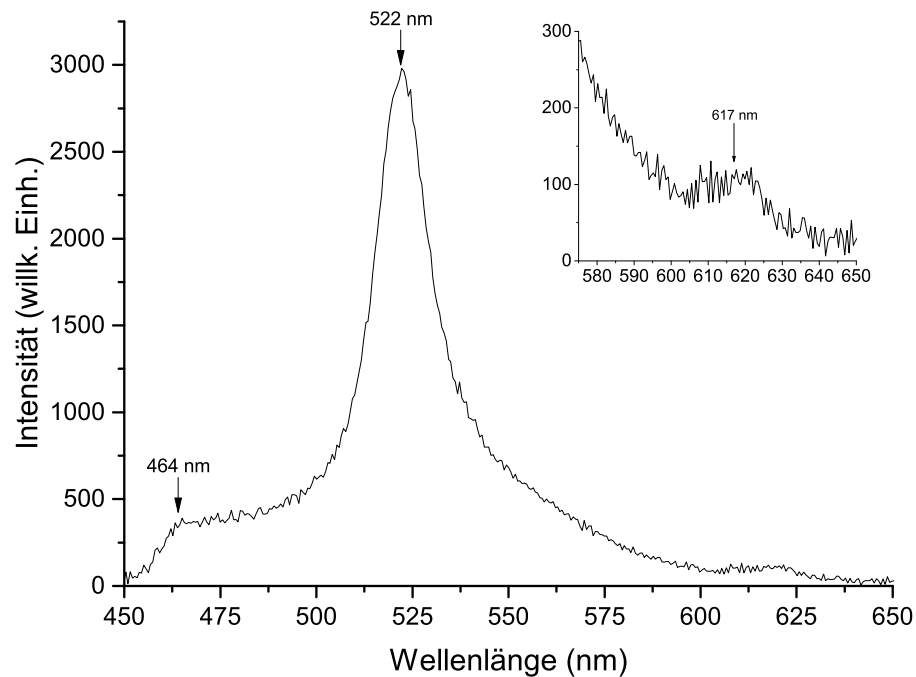


Abbildung 3.10: Spektrum bei 0° der Probe mit 200 nm Alq_3 und Hochindex-Substrat. Wie aus Abbildung 3.9 deutlich zu erkennen, führt der 7. Emissionsast zu dem Abfall bei 464 nm; die Emissionsverteilung um 617 nm (Inlay) entsteht durch den sehr schwachen 1. Emissionsast

Wie in Abbildung 3.10 dargestellt, tritt bei 522 nm eine Emission auf, bei der ebenfalls der 1. und 7. Emissionsast erkennbar sind. Aufgrund der sehr scharfen Emissionsspitze und den vielen davon ausgehenden Emissionsästen (siehe Abbildung 3.9) wird von einer Streuung von einer oder mehrerer Moden ausgegangen.

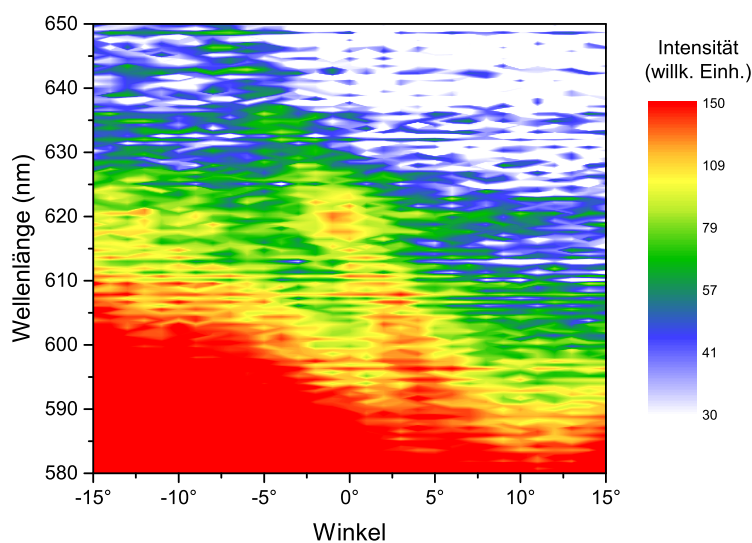


Abbildung 3.11: Vergrößerung des Bereiches der Mode 1 von Abbildung 3.9

Weitere sehr schwache Emissionsäste, welche nicht vom Emissionsmaximum bei der Wellenlänge von 530 nm ausgehen (1. und 7. Ast, siehe Abbildung 3.11) könnten durch Mehrfachstreuung (2. Ordnung) entstehen, wobei allerdings auch parasitäre Effekte nicht ausgeschlossen werden können.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass, obwohl nicht alle Effekte erklärt werden können, die Streuung von Moden nachgewiesen werden konnte.

3.5 Anwendung auf industrielle OLEDs

Nachdem die Streuung bei einfachen Schichtsystemen funktionierte, sollte die Methode auf oberseitig emittierende OSRAM-OLEDs übertragen werden. Das dafür vorgesehene Schichtsystem der OLED ist in Abbildung 3.12 dargestellt.



Abbildung 3.12: Schichtsystem der oberseitig emittierenden OSRAM-OLED zur Anwendung der Streuung bzw. Auskopplung mittels Gitterstrukturen

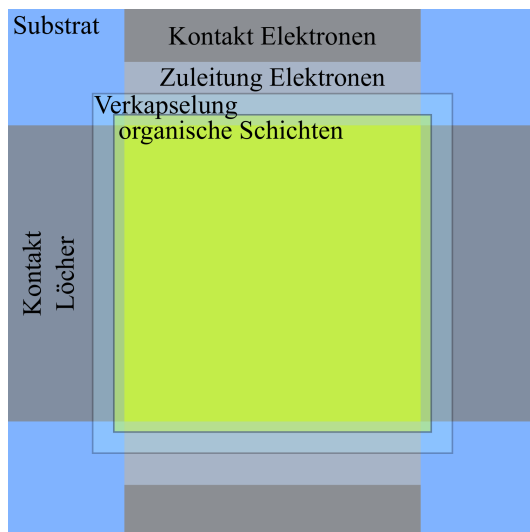


Abbildung 3.13: Strukturierung der OSRAM-OLED; die aufgebrachte Verkapselung dient zum Schutz der organischen Schichten, die an der Überschneidungszone der Elektroden die Leuchtemission erzeugen

In Abbildung 3.13 ist die Strukturierung der oberseitig emittierenden OSRAM-OLED dargestellt. Hierbei stellte sich heraus, dass die aufgebrachte Verkapselung nur organische Schichten, die zwischen der Überschneidungszone der Elektroden liegen, bedeckt. Die Kontakte und insbesondere die Zuleitung für die Elektronen-leitenden Schichten waren hingegen nicht in die Verkapselung mit eingeschlossen. Prinzipiell schützt die Verkapselung gegen Wasser, was durch das längere Verweilen eines Wassertropfens auf der Verkapselungsschicht von OLEDs ohne sichtbare strukturelle Veränderung der Schichten bestätigt wurde. Zur Aufbringung der Gitterstruktur mittels Floating-Methode musste allerdings die gesamte Probe unter Wasser gehalten werden. Hierbei zeigten die Proben innerhalb von Sekunden eine massive strukturelle Änderung im Bereich der organischen Schichten sowie teilweise eine Ablösung von metallisch-glänzenden Schichten. Wahrscheinlich hat das Wasser die frei liegende Zuleitung der Elektronen-leitenden Schichten angegriffen und konnte dadurch unter die Verkapselung eindringen und somit das OLED-Schichtsystem zerstören. Labortechnisch hätte dies beispielsweise durch die zusätzliche Verkapselung von kritischen Stellen mittels Kleber verhindert werden können. Allerdings wurde hierbei mit weiteren Komplikationen (z.B. chemische Reaktion, unebene Umrandung durch zusätzliche Verkapselung und damit Störung der sich im Wasserbad absetzenden Kugellage, Beeinflussung des Emissionsspektrums durch Anregung des Klebers mittels UV-Laser) gerechnet. Des weiteren lagen keine zuverlässigen Daten über die Schichtdicke und Brechungsindex der Verkapselung vor, so dass ein Vergleich mit Simulationen ausgeschlossen war. Ferner konnte die Methode im industriellen Maßstab nicht ohne zusätzliche Änderungen angewendet werden, so dass die Strukturierung von oberseitig emittierenden OSRAM-OLEDs eingestellt wurde.

3.6 Integration in unterseitig emittierende OLEDs

Um die Streuung mittels Gitterstrukturen weiter zu untersuchen, sollten diese bei selber hergestellten OLEDs eingesetzt werden. Da keine Möglichkeit der Verkapselung (Schutz vor Wasser) mit einem im optischen Bereich transparenten Material, welches sich auf oberseitig emittierende OLEDs aufbringen lässt und einen möglichst hohen Brechungsindex besitzt, vorhanden war, musste auf unterseitig emittierende OLEDs ausgewichen werden. Da ein elektrischer Betrieb möglich sein sollte, wurde die Gitterstruktur direkt auf ein Glassubstrat

aufgebracht und darauf ein unterseitig emittierendes OLED-Schichtsystem mit semi-transparenter Elektrode prozessiert.

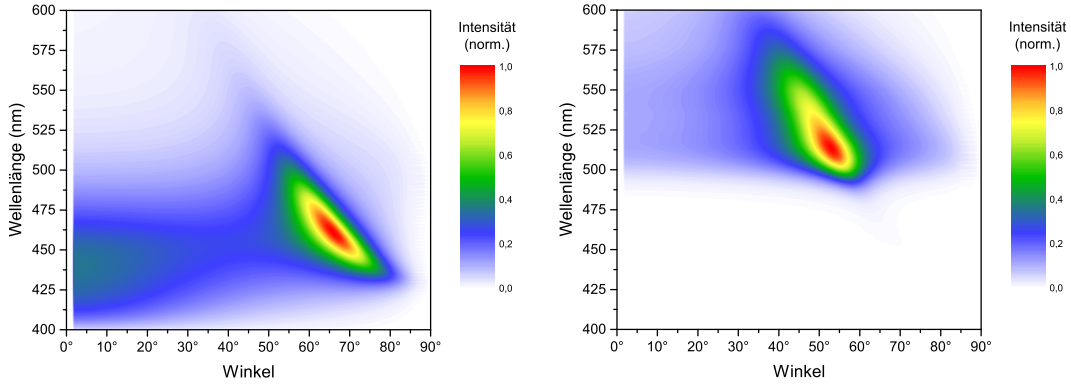
Ag	100 nm
HATCN	15 nm
NPB	60 nm
CBP:Irppy ₃ (6%)	10 nm
BPhen	60 nm
Ca	10 nm
Al	5 nm
PMMA mit TiO ₂ -Gitter	200 nm
Substrat	

Abbildung 3.14: Schichtsystem einer unterseitig emittierenden OLED mit integriertem TiO₂-Gitter zur Untersuchung der Streuwirkung; der Stegabstand beträgt aufgrund des Kugeldurchmessers 500 nm; zur Planarisierung wurde das Gitter ohne Kugeln mit PMMA aufgefüllt

In Abbildung 3.14 ist das Schichtsystem von Irppy₃-OLEDs mit TiO₂-Gitterstrukturierung dargestellt. Um das OLED-Schichtsystem auf eine möglichst planare Ebene mit hohem Brechungsindexkontrast zu prozessieren, wurden die Kugeln nach dem Sputtern von TiO₂ entfernt und die Löcher mit PMMA aufgefüllt. Der Gitterabstand beträgt aufgrund des verwendeten Kugeldurchmessers 500 nm, die Gitterhöhe beträgt 200 nm. Zum Vergleich wurden auch Referenzproben hergestellt, die keine Gitterstruktur besitzen.

Wie bereits beschrieben, waren die OLEDs so konzipiert, dass ein elektrischer Betrieb ermöglicht wurde. In der Praxis konnten diese zwar elektrisch betrieben werden, allerdings war die Lichtemission so gering, dass keine elektrolumineszente Auswertung möglich war. Daher wurde die Untersuchung mittels Photolumineszenz durchgeführt, indem die OLEDs mit einem Laser der Wellenlänge 375 nm durch die semitransparente Kathode angeregt wurde. Zur Vermeidung von Totalreflektion an der Glas-Luft-Grenzfläche und möglichst hoher Extraktion aller Emission wurde ein Halbzylinderprisma als Auskoppelstruktur auf der Substratseite verwendet.

Aufgrund der verwendeten Materialien und der Anregungswellenlänge wurde hierbei neben dem in der CBP-Matrix dotierten Irppy₃-Emitter auch die NPB-Schicht angeregt.



(a) NPB-Emitter; neben der direkten Emission zwischen 425 nm und 450 nm Wellenlänge ist deutlich die Substratmode (von höheren Wellenlängen einlaufender Emissionsast) erkennbar

(b) Irppy₃-Emitter; aufgrund des Emissionsspektrums tritt die Substratmode um 515 nm Wellenlänge auf

Abbildung 3.15: Simulierte, ins Substrat abgestrahlte Emission für verschiedene Emitter; die Emissionszone wurde in die Mitte der jeweiligen Schicht gesetzt

In Abbildung 3.15 ist die simulierte, ins Substrat abgegebene Emission unter Verwendung von verschiedenen Emissionsspektren (in der jeweiligen Schicht) dargestellt. Hierbei zeigt sich sowohl bei der Simulation mit NPB (Abbildung 3.15a) als auch mit Irppy (Abbildung 3.15b) deutlich die Emission entlang der Substratmode, bei der Simulation mit NPB-Emission ist zusätzlich die direkte Emission um 425 nm erkennbar.

In Abbildung 3.16 ist das winkelabhängige Emissionsspektrum der Irppy₃-OLED-Referenz (d.h. ohne Gitterstruktur) mit Auskoppelprisma dargestellt. Wie bereits aus dem simulierten Spektrum erwartet, ist auch hier deutlich die ausgekoppelte Substratmode zu erkennen. Zudem ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen simulierten und experimentellen Daten beim Verlauf und der Intensitätsabnahme der direkten Emission sowie dem Verlauf der Substratmode. Die deutliche Abweichung bezüglich der Intensität (Simulation: Substratmode deutlich stärker als direkte Emission; Experiment: umgekehrte Intensität) wird auf eine Abweichung der Winkelkalibration zurückgeführt, welche auch die geringfügige Verschiebung der Substratmode bezüglich des Winkels zwischen Experiment und Simulation erklärt.

²der Emissionsbalken zwischen 42° und 53° ist ein Artefakt des reflektierten Laserstrahls

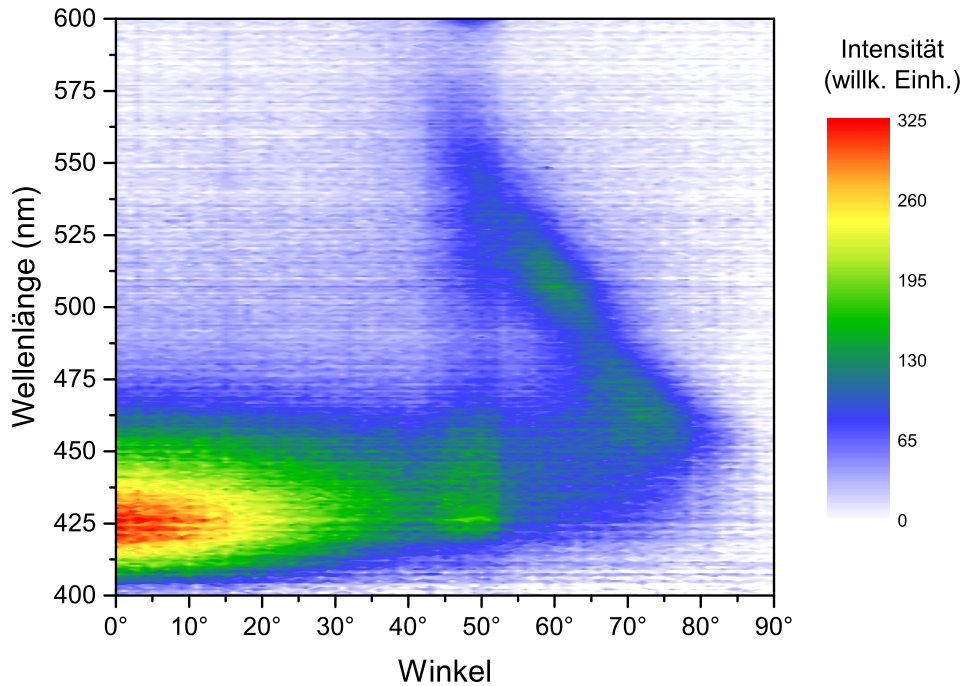


Abbildung 3.16: Experimentelle Emission der Irppy₃-OLED-Referenz² mit Auskoppelprisma; neben der direkten Emission ist auch die ausgekoppelte Substratmode (von höheren Wellenlängen einlaufender Emissionsast) erkennbar

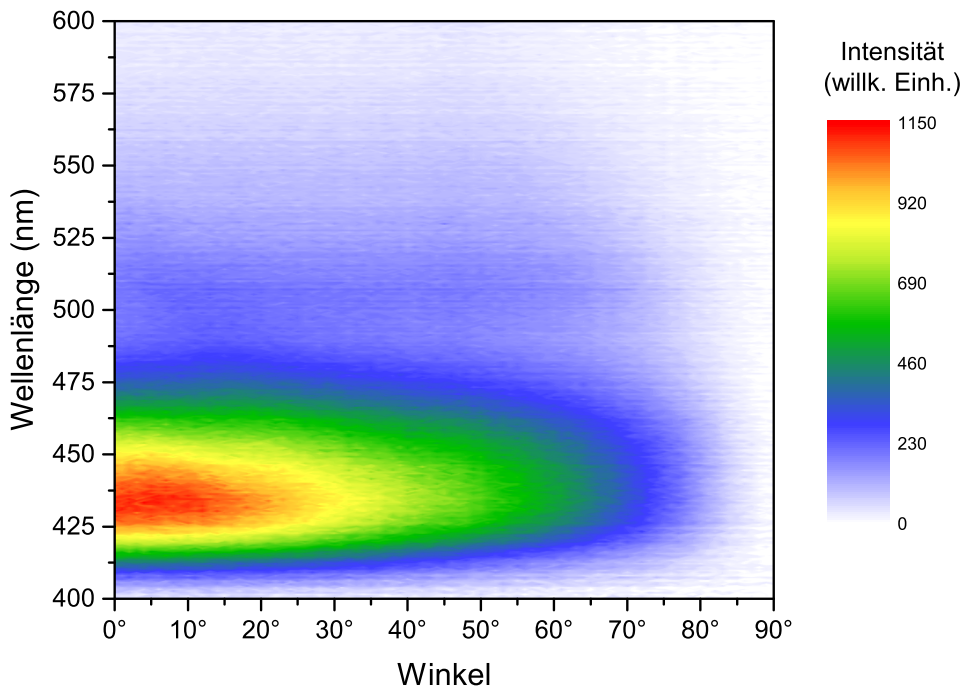


Abbildung 3.17: Experimentelle Emission der Irppy₃-OLED³ mit TiO₂-Gitter als Streugitter und Auskoppelprisma; es ist ausschliesslich die direkte Emission ohne zusätzliche (winkeldispersiven) Moden erkennbar

³der Emissionsbalken zwischen 42° und 53° ist ein Artefakt des reflektierten Laserstrahls

In Abbildung 3.17 ist das winkelabhängige Emissionsspektrum der Probe mit dem in der PMMA-Schicht integrierten TiO_2 -Gitter dargestellt. Auffällig hierbei sind einige Effekte. Zum Einen ist die unter 0° auftretende maximale Emission der Referenz-Probe bei 425 nm Wellenlänge im Vergleich zur Gitter-Probe mit 432 nm Wellenlänge etwas verschoben. Die Emission ist auch bei höheren Winkel deutlich vorhanden, was bereits ein Hinweis auf eine effiziente Streuung des Gitters und somit auf eine erhöhte Lichtauskopplung, was durch die deutliche Intensitätssteigerung bestätigt wird, schliesst.

Des weiteren fehlt die Substratmode. Statt dessen ist um 510 nm eine sehr schwache, diffuse Streuintensität erkennbar, was auf die Streuung und damit Auskopplung von zusätzlichen Moden zurückzuführen ist.

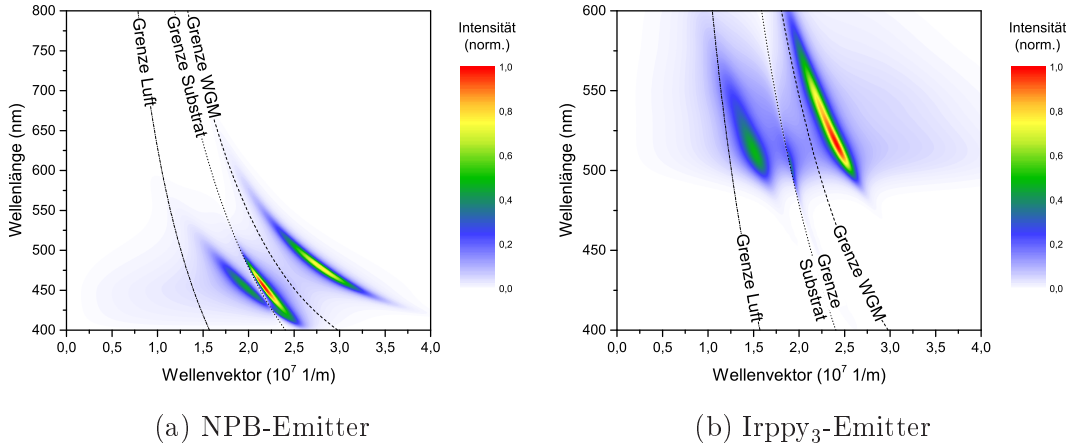


Abbildung 3.18: Simulierte, in Richtung der Unterseite abgestrahlte Emission für verschiedenen Emitter; die Emissionszone wurde in die Mitte der jeweiligen Schicht gesetzt

Zur Klärung der sehr starken Intensitätssteigerung ist in Abbildung 3.18 das Energiespektrum für die auf der Unterseite (d.h. in Richtung Substrat) abgestrahlte Emission für Irppy₃ und NPB dargestellt. Aufgrund der Mikroka-
 vität ist die direkte Emission relativ gering. Die Substratmode ist zwar deutlich stärker, der Großteil der Energie ist jedoch in der Wellenleitermode und dem Oberflächenplasmon gefangen. Insbesondere das Oberflächenplasmon ist aufgrund der evaneszenten Welle durch die Metallschicht in dieser Konfiguration für die Gitter-Auskopplung geeignet. Aufgrund der aus der Simulation für den Anteil der in Substratrichtung ermittelten Anteile der Moden (Irppy₃: Luft: 8 %, Substrat: 22 %, Wellenleitermoden: 3 %, Oberflächenplasmon: 35 %;

NPB: Luft: 4 %, Substrat: 12 %, Wellenleitermoden: 12 %, Oberflächenplasmon: 50 %) ist insbesondere bei der im Experiment festgestellten extrem überwiegenden NPB-Emission und einer sehr starken Streuung insbesondere des Oberflächenplasmons die beobachtete Steigerung um das 4-fache für dieses Schichtsystem mit NPB-Anregung als durchaus realistisch anzusehen.

Insgesamt konnte somit durch optische Experimente an integrierten Gitterstrukturen eine deutliche Steigerung der Intensität aufgrund der Streuung und zusätzlichen Auskopplung von gefangenen Moden nachgewiesen werden.

Kapitel 4

OLEDs mit doppelbrechenden Schichten

Zur Simulation wurde die von Thomas Lampe für doppelbrechende Schichten programmierte Software verwendet [70].

4.1 Grundlagen und Idee

Zunächst werden die Grundlagen der Doppelbrechung erklärt, bevor auf die Ergebnisse der Simulation eingegangen wird.

Zur Klarstellung muss bei der Betrachtung von Molekülen zwischen verschiedenen Dipolmomenten unterschieden werden:

- Übergangsdipolmomente sind für die Abstrahlcharakteristik (z.B. Polarisation, Kopplung an das Oberflächenplasmon) relevant
- permanente Dipolmomente sind durch die Molekülstruktur bedingt und können z.B. durch ein vorhandenes statisches elektrisches Feld zu einer Orientierung der Moleküle auf einer Oberfläche führen
- induzierte elektrische Dipolmomente entstehen durch die Verschiebung von positiver und negativer Ladung durch z.B. ein äußeres elektrisches Feld, verschwinden jedoch im Gegensatz zu permanenten Dipolmomenten bei Wegfall des äußeren Einflusses

Permanente Dipolmomente können aufgrund der Wechselwirkung mit der Umgebung sehr leicht eine Vorzugsrichtung einnehmen und sich dadurch auf die Übergangsdipolmomente und induzierten elektrischen Dipolmomente auswirken, so dass im Folgenden auf optisch anisotrope Medien näher eingegangen wird [87].

Allgemein ist für optisch anisotrope Medien der Brechungsindex ein Tensor 2. Stufe:

$$\overline{\overline{n}} = \begin{pmatrix} n_{xx} & n_{xy} & n_{xz} \\ n_{yx} & n_{yy} & n_{yz} \\ n_{zx} & n_{zy} & n_{zz} \end{pmatrix} \quad (4.1)$$

Für optisch nicht aktive Medien ist dieser symmetrisch, d.h. $n_{ij} = n_{ji}$, und kann durch Hauptachsentransformation auf folgende Form gebracht werden:

$$\overline{\overline{n}} = \begin{pmatrix} n_1 & 0 & 0 \\ 0 & n_2 & 0 \\ 0 & 0 & n_3 \end{pmatrix} \quad (4.2)$$

Im Spezialfall von optisch isotropen Medien gilt $n_1 = n_2 = n_3$, so dass sich ein Skalar ergibt.

Im Fall der organischen Moleküle, die eine Anordnung der Übergangsdipolmomente parallel oder senkrecht zum Substrat besitzen, soll die xy-Ebene als Substratebene und die z-Achse als Normale zum Substrat betrachtet werden. Dadurch ergibt sich für rotationssymmetrische Moleküle ohne Vorzugsorientierung innerhalb der xy-Ebene $n_1 = n_2 = n_o$ und $n_3 = n_{ao}$. Dieser Fall wird als Doppelbrechung bezeichnet und ist ein optisch einachsiges System, welches im Folgenden näher betrachtet wird. Der Brechungsindex ergibt sich entsprechend:

$$\overline{\overline{n}} = \begin{pmatrix} n_o & 0 & 0 \\ 0 & n_o & 0 \\ 0 & 0 & n_{ao} \end{pmatrix} \quad (4.3)$$

Die Definition des Brechungsindex für $n_{ao} > n_o$, d.h. einem Medium mit positiver Doppelbrechung, ist in Abbildung 4.1 für einen gegebenen Wellenvektor \vec{k} mittels Indexellipsoid ($\frac{n_x^2}{n_o^2} + \frac{n_y^2}{n_o^2} + \frac{n_z^2}{n_{ao}^2} = 1$) für zwei verschiedene Polarisierungsebenen dargestellt. Für den Fall $n_{ao} < n_o$, d.h. einem Medium mit negativer Doppelbrechung, gelten die Darstellung und die Formeln analog, da die optische Achse \vec{c} per Definition immer in Richtung der größten Anisotropie zeigt. In der Literatur wird der Brechungsindex entlang der optischen Achse üblicherweise als ausserordentlicher Brechungsindex n_{ao} bezeichnet. Zur Unterscheidung zum Brechungsindex des ausserordentlichen Strahls, der zwischen n_o und n_{ao} liegt und auf den im Folgenden eingegangen wird, wird daher in dieser Arbeit der Brechungsindex des ausserordentlichen Strahls mit $n_{ao'}$ bezeichnet.

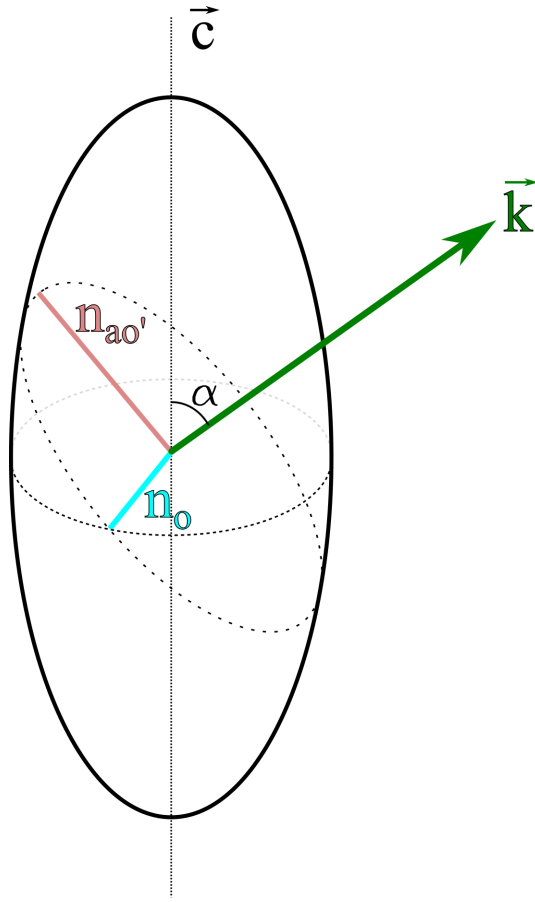


Abbildung 4.1: Brechungsindex des ordentlichen Strahls n_o bzw. ausserordentlichen Strahls $n_{ao'}$ ¹; die Polarisationssebene steht senkrecht auf bzw. parallel zu der durch die optische Achse \vec{c} und dem Wellenvektor \vec{k} aufgespannten Ebene

Wie in Abbildung 4.1 gezeigt, besitzt eine Welle, dessen elektrischer Feldstärkevektor \vec{E} senkrecht zur optischen Achse \vec{c} und dem Wellenvektor \vec{k} steht, den ordentlichen Brechungsindex n_o und wird als ordentlicher Strahl bezeichnet.

Liegt der elektrische Feldstärkevektor \vec{E} in der Ebene der optischen Achse \vec{c} und dem Wellenvektor \vec{k} , so wird die Welle als ausserordentlicher Strahl bezeichnet. Der zugehörige Brechungsindex ergibt sich mit dem Winkel α zwischen optischer Achse \vec{c} und Wellenvektor \vec{k} über die Formel:

$$\frac{1}{n_{ao'}^2} = \frac{\cos^2 \alpha}{n_o^2} + \frac{\sin^2 \alpha}{n_{ao}^2} \quad (4.4)$$

Neben den unterschiedlichen Brechungsindices der ordentlichen und ausserordentlichen Welle ist auch die Richtung der Einheitsvektoren $\vec{1}_o$ und $\vec{1}_{ao}$ des Feldstärkevektors \vec{E} verschieden [88]:

¹Zur Erklärung von $n_{ao'}$: Verwechslungsgefahr und Definition im Text beachten

$$\vec{1}_o = \frac{\vec{k} \times \vec{c}}{|\vec{k} \times \vec{c}|} \quad (4.5)$$

$$\vec{1}_{ao} = \frac{\vec{k}_\perp - \frac{k_\perp^2 \sqrt{n_o}}{k_\parallel \sqrt{n_{ao}}} \vec{c}}{\left| \vec{k}_\perp - \frac{k_\perp^2 \sqrt{n_o}}{k_\parallel \sqrt{n_{ao}}} \vec{c} \right|} \quad (4.6)$$

mit

k_\perp : Wellenvektor-Komponente senkrecht zur optischen Achse \vec{c}

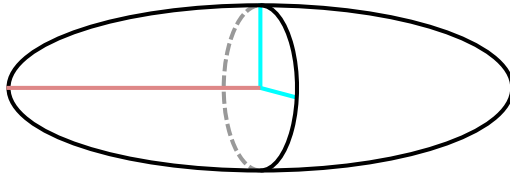
k_\parallel : Wellenvektor-Komponente parallel zur optischen Achse \vec{c}

Hierbei wird deutlich, dass beim ordentlichen Strahl $\vec{1}_o$ und somit dessen elektrische Feldstärkevektor \vec{E}_o senkrecht zur Ausbreitungsrichtung \vec{k} steht. Beim ausserordentlichen Strahl ist $\vec{1}_{ao}$ und damit dessen elektrischer Feldstärkevektor \vec{E}_{ao} nicht senkrecht zu \vec{k} , sondern besitzt eine zusätzliche Komponente entlang des Wellenvektors \vec{k} .

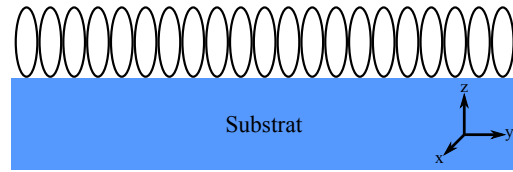
Insbesondere für Moleküle mit Orientierungseigenschaften bezüglich der Schichtebene ist die Doppelbrechung und deren Auswirkung relevant. Aufgrund der in den Molekülen von organischen Halbleitern leichten Verschiebbarkeit der Elektronen durch Π - und Doppelbindungssysteme ergibt sich üblicherweise entlang der längsten Kohlenstoffkette (vgl. [89]) die größte Polarisierbarkeit und damit die optische Achse entlang dieser Kette.

In Abbildung 4.2a ist ein längliches Molekül schematisch dargestellt, das entlang der längsten Molekülachse (d.h. entlang der Kohlenstoffkette) eine große, und senkrecht dazu (d.h. senkrecht zur Kohlenstoffkette) eine kleine Polarisierbarkeit besitzt, wobei die Polarisierbarkeit senkrecht zur Kohlenstoffkette radialsymmetrisch sein soll (siehe Abbildung 4.2a). Im Folgenden wird von einer hohen Polarisierbarkeit entlang der Kohlenstoffkette (bzw. des Moleküls) ausgegangen; bei einer geringeren Polarisierbarkeit entlang der Kohlenstoffkette gelten die Schlussfolgerungen analog. Wie in Abbildungen 4.2b bis 4.2d gezeigt, wird im Folgenden die Substratebene als xy-Ebene und die senkrechte Achse als z-Achse bezeichnet.

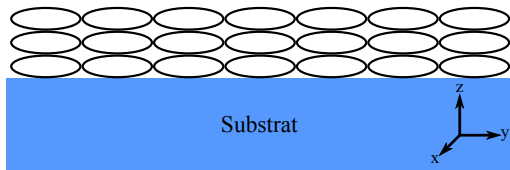
Bei Orientierung des beschriebenen Moleküls senkrecht zur xy-Ebene (vgl. Abbildung 4.2b) ergibt sich dadurch eine in der xy-Ebene einheitliche Orientierung mit niedriger Polarisierbarkeit der Moleküle, wohingegen senkrecht dazu (entlang der z-Achse) eine hohe Polarisierbarkeit vorliegt, so dass sich für



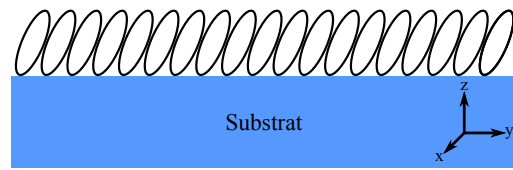
(a) Schematische Darstellung der Polarisationsrichtungen eines länglichen Moleküls: **rot**: hohe Polarisierbarkeit, **blau**: niedrige Polarisierbarkeit



(b) Längliche Moleküle mit stehender Vorzugsrichtung



(c) Längliche Moleküle mit liegender Vorzugsrichtung



(d) Längliche Moleküle mit „schiefer“ Vorzugsrichtung

Abbildung 4.2: Polarisierbarkeit und mögliche Orientierung von Molekülen

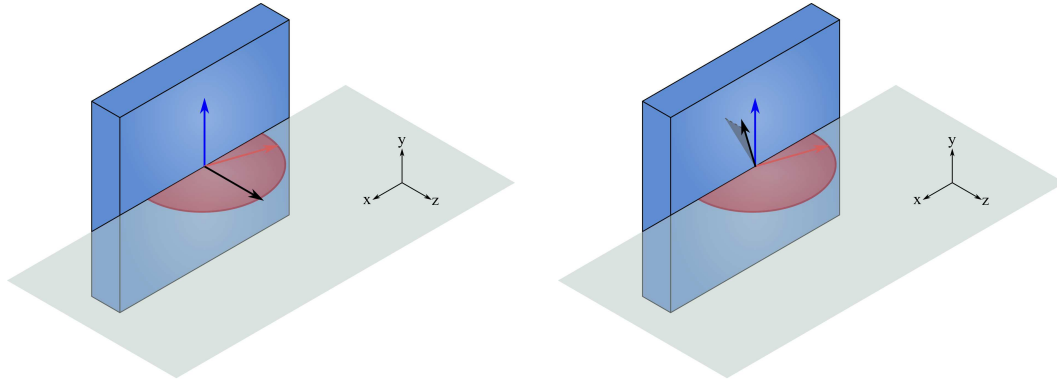
Moleküle, deren hohe Polarisierbarkeit senkrecht zur xy -Ebene orientiert ist, eine **optisch positive Doppelbrechung** mit optischer Achse in z -Richtung ergibt.

Bei liegender Orientierung hingegen, d.h. die hohe Polarisierbarkeit des Moleküls liegt parallel zur xy -Ebene, befindet sich auch eine Molekülachse mit niedriger Polarisierbarkeit parallel zur xy -Ebene. In z -Richtung hingegen befindet sich nur die niedrige Polarisierbarkeit des Moleküls, unabhängig von dessen Orientierung in der Ebene. Sofern das Molekül in der xy -Ebene keine Vorzugsrichtung aufweist (wie z.B. hohe Polarisierbarkeit in x -Richtung, niedrige Polarisierbarkeit in y -Richtung), so ergibt sich ein Mittelwert der Polarisierbarkeit, der zwischen den Werten der hohen und niedrigen Polarisierbarkeit liegt. Insgesamt ergibt sich somit für Moleküle, deren hohe Polarisierbarkeit ohne Vorzugsrichtung parallel zur xy -Ebene orientiert ist, eine **optisch negative Doppelbrechung** in z -Richtung.

Unabhängig von der parallelen oder senkrechten Ausrichtung des Moleküls ergibt sich somit eine Doppelbrechung mit optischer Achse in z -Richtung. Für den Fall einer parallelen Orientierung der Moleküle in der xy -Ebene mit Vorzugsrichtung in eine Richtung (z.B. hohe Polarisierbarkeit in x -Richtung, niedrige Polarisierbarkeit in y -Richtung) oder einem Übergang zwischen diesen Zuständen (vgl. Abbildung 4.2d) ergibt sich zwar ebenfalls eine Doppelbrechung,

die allerdings, wie nachfolgend gezeigt wird, zusätzliche Effekte verursacht und daher in dieser Arbeit nicht behandelt wird.

Die Doppelbrechung muss nicht durch eine Orientierung der Moleküle entstehen sondern kann auch durch andere Modifikationen des Schichtsystems erfolgen; hierzu sei beispielsweise auf [90, 91] verwiesen.



(a) Orientierung der Moleküle mit optischer Achse \vec{c} senkrecht zur Substratoberfläche und somit parallel zur \vec{z} -Achse in der xz -Messebene

(b) Orientierung der Moleküle mit optischer Achse \vec{c} beliebig zur Substratoberfläche (hier: optische Achse \vec{c} ausserhalb der xz -Messebene)

Abbildung 4.3: Orientierung der optischen Achse \vec{c} (schwarzer Pfeil) bezüglich senkrechter (blauer Pfeil) und paralleler (roter Pfeil bzw. Halbkreis) Polarisation mit Mess-Ebene (grau) in der xz -Ebene

Aufgrund der Doppelbrechung mit unterschiedlichen Brechungsindizes ergeben sich entsprechende Auswirkungen auf die unterschiedlichen Polarisations-ebenen einer elektromagnetischen Welle, die diese Schicht durchdringt. Für den Fall doppelbrechender Schichten, deren optische Achse senkrecht zur Schicht-ebene und der Messebene (z.B. in der xz -Ebene (siehe Abbildung 4.3a)) liegt, befindet sich die senkrechte Polarisation (s-polarisiert) stets senkrecht zur Ebene, die von der optischen Achse \vec{c} und dem Wellenvektor \vec{k} aufgespannt wird, so dass diese immer mit dem ordentlichen Strahl zusammenfällt. Die parallele Polarisation (p-polarisiert) verläuft hingegen innerhalb der von der optischen Achse \vec{c} und dem Wellenvektor \vec{k} aufgespannten (xz -) Ebene und gehört zum ausserordentlichen Strahl, dessen Brechungsindex vom Winkel α zwischen optischer Achse \vec{c} und Wellenvektor \vec{k} abhängt und somit richtungsabhängig ist. Ferner ist die elektrische Feldstärke \vec{E}_{ao} nicht senkrecht zum Wellenvektor \vec{k} (siehe Erklärung zu Gleichung (4.6)), so dass der Poynting-Vektor \vec{S} , d.h.

die Richtung der abgestrahlte Energie, nicht mit dem Wellenvektor \vec{k} , d.h. der Richtung der Ausbreitung, zusammenfällt und somit die Anisotropie eine Änderung der internen Energieverläufe verursacht, wodurch eine veränderte Abstrahlcharakteristik der OLED zu erwarten ist.

Zu erwarten ist daher für den Fall, dass sich die hohe Polarisierbarkeit des Moleküls senkrecht zur Substratebene oder parallel (ohne Vorzugsrichtung) in der Ebene anordnet (und somit die optische Achse \vec{c} stets in der Mess-Ebene (z.B. xz-Ebene) liegt), ein Gleichbleiben der s-polarisierten Messungen und eine Änderung der p-polarisierten Messungen aufgrund der Anisotropie.

Im Fall, dass die optische Achse \vec{c} nicht parallel zur Normalen \vec{z} des Substrats liegt (siehe Abbildung 4.3b), ergibt sich im Allgemeinen, dass die optische Achse \vec{c} nicht mit der Mess- (z.B. xz-) Ebene zusammen fällt, so dass die senkrechte Polarisation nicht mit dem ordentlichen Strahl übereinstimmt und es somit zu einer Überlagerung der Anteile der senkrechten und parallelen Polarisation kommt, so dass diese nicht mehr getrennt voneinander betrachtet werden können. In der Simulation ist daher eine unabhängige Betrachtung der drei Dipolrichtungen nicht mehr möglich, so dass die Problemlösung mittels Streumatrizen notwendig ist. Aufgrund der in der praktischen Anwendung zu erwartenden nicht mehr radialsymmetrischen Abstrahlung um die z-Achse, was zu einer im Allgemeinen eher unerwünschten inhomogenen Abstrahlung führt, wurde die Anisotropie auf die Doppelbrechung mit optischer Achse \vec{c} senkrecht zur xz-Ebene beschränkt.

4.2 Standard-OLED

Al	100 nm
Ca	10 nm
BPhen	60 nm
CBP:Irppy ₃	10 nm
NPD	60 nm
PEDOT:PSS	45 nm
ITO	135 nm
Substrat	

Abbildung 4.4: Schichtsystem der Referenz

Zur Überprüfung der bisherigen Überlegungen zur Doppelbrechung und Untersuchung deren Auswirkungen auf organische Schichtsysteme wird im Folgenden das in Abbildung 4.4 typische Schichtsystem verwendet. Hierbei ist zu

beachten, dass die Schichtdicken, insbesondere der ETL und HTL (BPhen- und NPD-Schicht) nicht verändert werden; eine Veränderung dieser Schichten zur Steigerung der Effizienz, Elimination von Kavitäts-Effekten und Vergleich mit der Literatur wird im folgenden Abschnitt behandelt.

4.2.1 Referenz-OLED

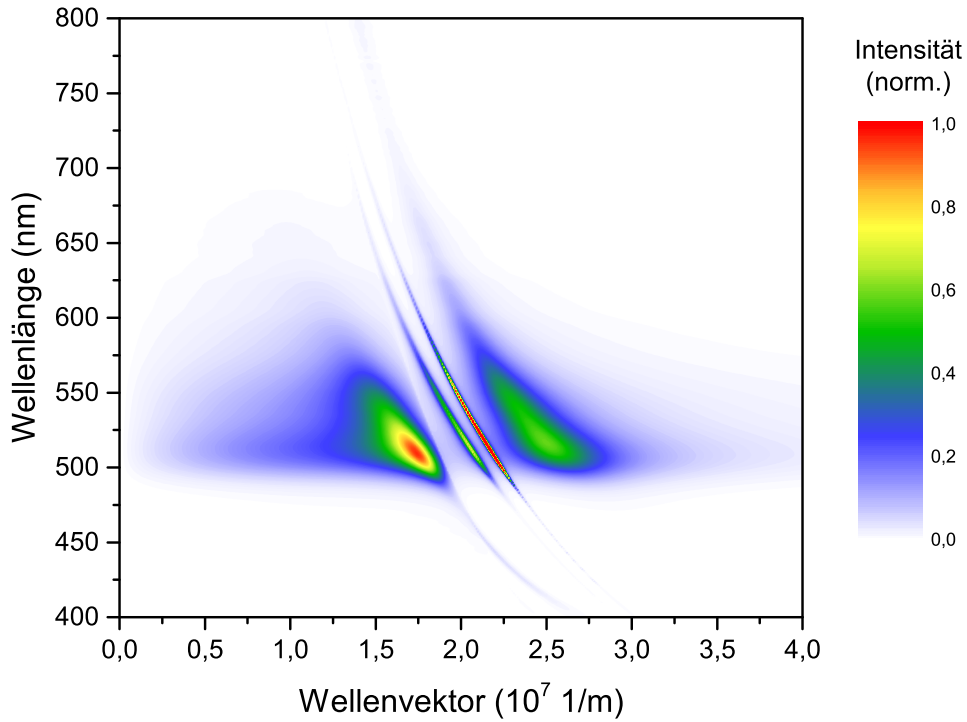


Abbildung 4.5: Internes Energiespektrum des Referenz-Schichtsystems von Abbildung 4.4

In Abbildung 4.5 ist das interne Energiespektrum (mit direkter Emission, Substrat- und Wellenleitermode sowie Oberflächenplasmon) zum Vergleich mit den nachfolgenden Schichtsystemen, die eine doppelbrechende Schicht enthalten, dargestellt. Der Purcell-Faktor beträgt 1,44, die Anteile der direkte Emission 16,3 % und der Substratmode 27,3 %, so dass sich als Gesamtabstrahlung (Luft- und Substratmode) 44 % ergibt. Auf eine Trennung und Zuordnung der Anteile von Wellenleitermode und Oberflächenplasmon wird, da diese in diesem Schichtsystem nicht ausgekoppelt werden können und, wie später gezeigt wird, sich im internen Energiespektrum überlagern und somit die Trennung erschweren, verzichtet.

4.2.2 OLED mit doppelbrechender PEDOT:PSS-Schicht

Al	100 nm
Ca	10 nm
BPhen	60 nm
CBP:Irppy ₃	10 nm
NPD	60 nm
Pedot:PSS (isotrop / doppelbr.)	45 nm
ITO	135 nm
Substrat	

Abbildung 4.6: Schichtsystem zur Untersuchung der Auswirkungen von (angenommener) isotroper und doppelbrechender PEDOT:PSS-Schicht

Zur Untersuchung der Auswirkungen der Doppelbrechung von PEDOT:PSS in einer OLED wurde als typisches Schichtsystem Abbildung 4.6 verwendet und die Brechungsindices als isotrop bzw. doppelbrechend angenommen.

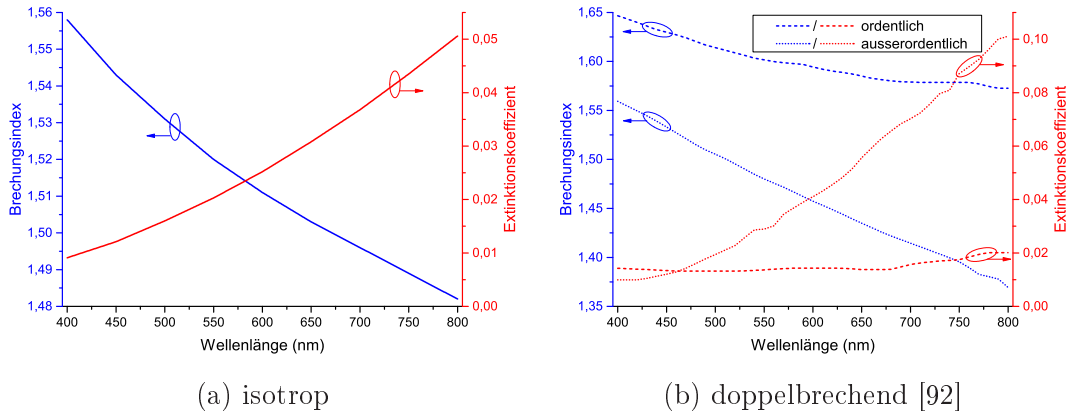


Abbildung 4.7: Brechungsindices von PEDOT:PSS; (a) als isotrop angenommen; (b) doppelbrechend

In Abbildung 4.7 sind die verwendeten Brechungsindices dargestellt. Hierbei bleibt festzuhalten, dass der für isotrope Orientierung verwendete Brechungsindex zwischen dem ordentlichen und ausserordentlichen der doppelbrechenden Brechungsindices liegt und somit ein Mittelwert zwischen beiden darstellt. Des weiteren soll darauf hingewiesen werden, dass die optischen Daten der doppelbrechenden Brechungsindices sich mit einer Differenz von bis zu 0,2 (1,37 für den ausserordentlichen bzw. 1,57 für den ordentlichen Brechungsindex bei 800 nm Wellenlänge) erheblich unterscheiden.

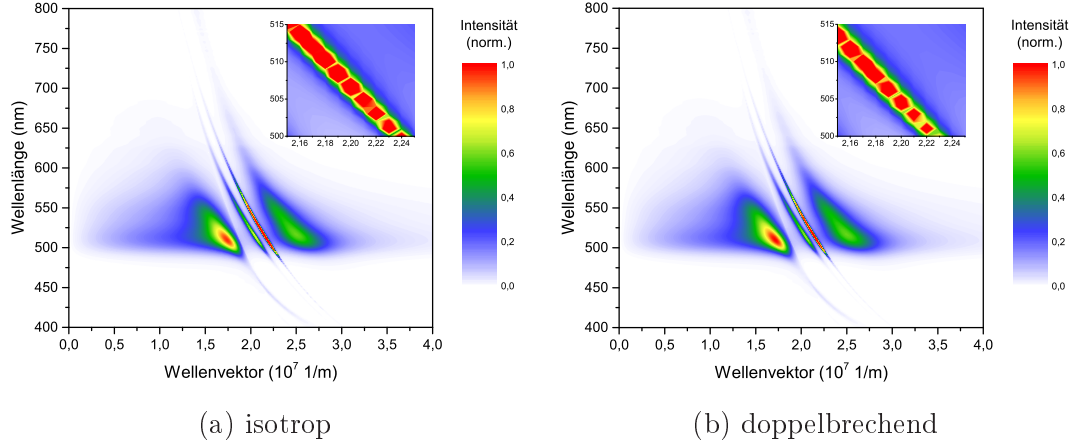


Abbildung 4.8: Internes Energiespektrum des Schichtsystems von Abbildung 4.6 mit als isotrop (Daten von Abbildung 4.7a) bzw. doppelbrechend (Daten von Abbildung 4.7b) angenommener PEDOT:PSS-Schicht; Inlay: vergrößerter Bereich einer Wellenleitermode

In Abbildung 4.8 sind die internen Energiespektren des Schichtsystems von Abbildung 4.6 dargestellt. Abbildung 4.8a wurde mit dem isotropen Brechungsindex von Abbildung 4.7a, Abbildung 4.8b mit den doppelbrechenden Brechungsindices von Abbildung 4.7b simuliert. Beim Vergleich lässt sich kaum ein Unterschied feststellen. Nur bei genauer Betrachtung (vergleiche jeweiliges Inlay) lässt sich eine sehr geringe Verschiebung von Moden oder eine Intensitätsänderung feststellen. Diese Änderungen sind jedoch so gering, dass dadurch auftretende Abweichungen deutlich unterhalb vom 1%-Bereich liegen und somit im Allgemeinen die Simulationen für Schichtsysteme mit üblicher PEDOT:PSS-Schicht in sehr guter Näherung mit dem als isotrop angenommenen Brechungsindex durchgeführt werden können und nur in Ausnahmefällen eine sehr präzise Simulation mit den doppelbrechenden Brechungsindices und entsprechend höherem Rechenaufwand notwendig ist.

4.2.3 OLED mit doppelbrechender HTL

In Abbildung 4.9 ist das Schichtsystem, bei dem die Lochleiter-Schicht als doppelbrechend angenommen wird, dargestellt. Hierzu wurden die isotropen optischen Daten der Schicht durch anisotrope Brechungsindices ersetzt, so dass der ordentliche Brechungsindex dem isotropen Brechungsindex entspricht. Der Realteil des anisotropen Brechungsindex wurde um den konstanten Wert von 0,3 gegenüber dem Realteil des ordentlichen Brechungsindex angehoben

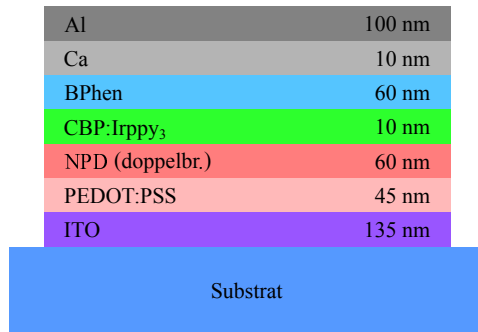


Abbildung 4.9: Schichtsystem mit doppelbrechender Lochleiter-Schicht

bzw. erniedrigt und als Imaginärteil (Absorptionskoeffizient) des anisotropen Brechungsindex wurde der des isotropen Brechungsindex verwendet.

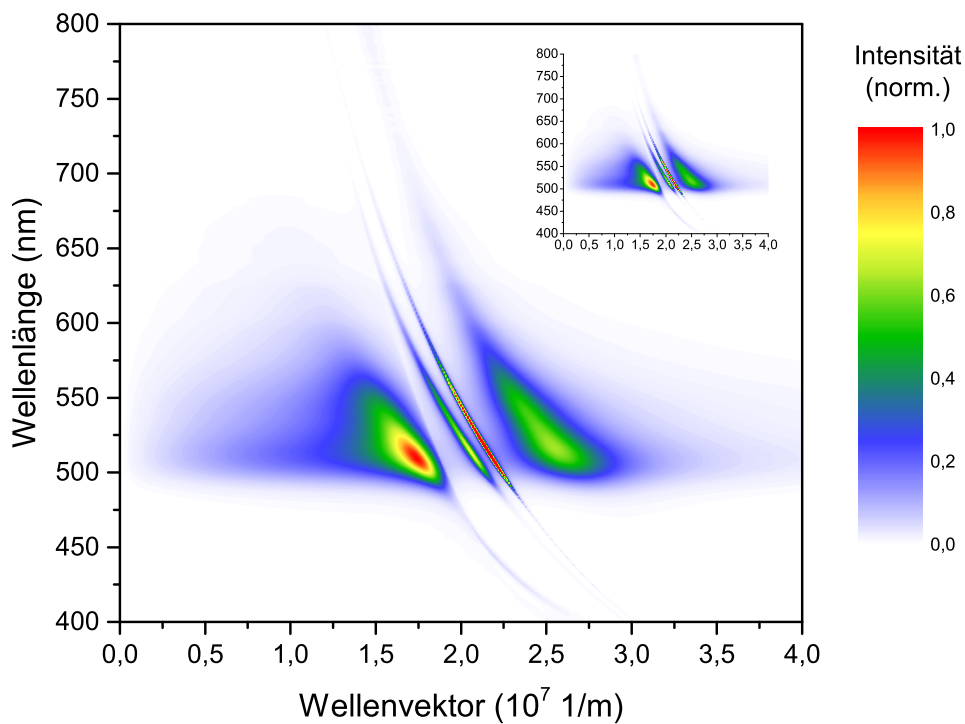


Abbildung 4.10: Internes Energiespektrum des Schichtsystems von Abbildung 4.9 mit optisch positiver Doppelbrechung; Inlay: internes Energiespektrum des Referenz-Schichtsystems von Abbildung 4.5; zum besseren Vergleich folgt in Abbildung 4.12 ein Querschnitt bei 510 nm

In Abbildung 4.10 ist das interne Energiespektrum des Schichtsystems von Abbildung 4.9 mit gegenüber dem ordentlichen Brechungsindex um 0,3 erhöhtem ausserordentlichen Brechungsindex (optisch positive Doppelbrechung) dargestellt. Gegenüber der Referenz zeigt sich im internen Energiespektrum eine Zunahme aller Moden, ausser der 2., s-polarisierten Wellenleitermode. Das Oberflächenplasmon ist des weiteren zu etwas höheren Wellenvektoren verschoben. Die Zunahme der internen Energie führt zu einer leichten Zunahme

des Purcell-Faktors (1,51) gegenüber der Referenz (1,44). Aufgrund der Normierung sinkt der Anteil der direkten Emission leicht auf 15,8 % (Referenz: 16,3 %), der Anteil der Substratmode hingegen sinkt mit 27,0 % (Referenz: 27,3 %) etwas weniger.

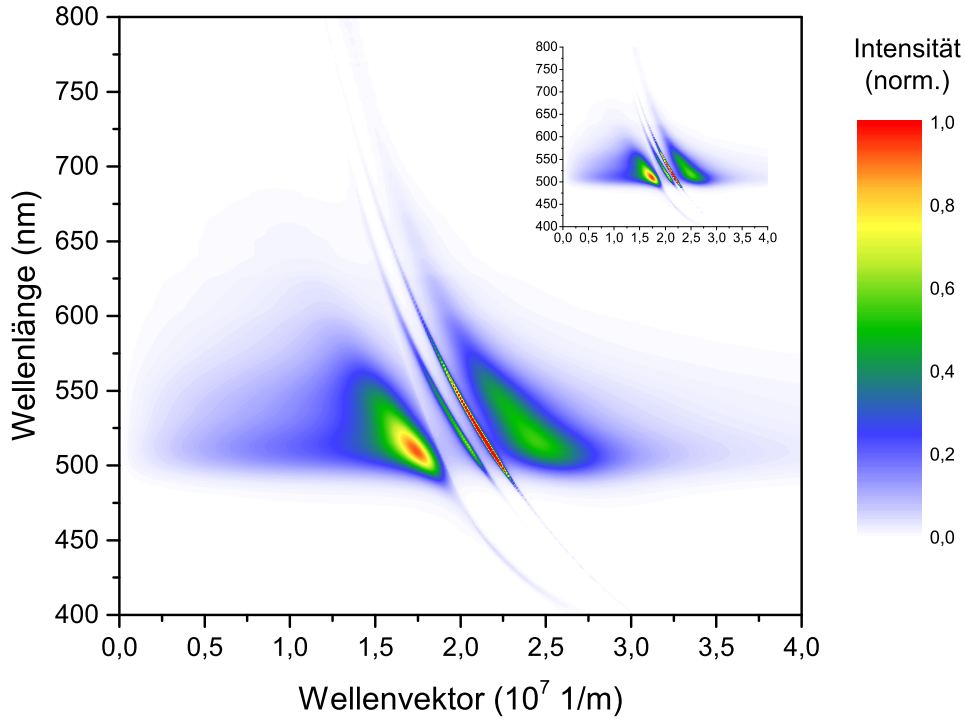


Abbildung 4.11: Internes Energiespektrum des Schichtsystems von Abbildung 4.9 mit optisch negativer Doppelbrechung; Inlay: internes Energiespektrum des Referenz-Schichtsystems von Abbildung 4.5; zum besseren Vergleich folgt in Abbildung 4.12 ein Querschnitt bei 510 nm

In Abbildung 4.11 ist das interne Energiespektrum des Schichtsystems von Abbildung 4.9 mit gegenüber dem ordentlichen Brechungsindex um 0,3 erniedrigtem ausserordentlichen Brechungsindex (optisch negative Doppelbrechung) dargestellt. Gegenüber der vorherigen optisch positiven Doppelbrechung ergibt sich wie erwartet eine allgemeine Umkehrung der vorangehenden Effekte. So zeigt sich im internen Energiespektrum eine Abnahme aller Moden, ausser der 2., s-polarisierten Wellenleitermode. Das Oberflächenplasmon ist des weiteren zu etwas niedrigeren Wellenvektoren verschoben. Dies führt zu einer leichten Abnahme des Purcell-Faktors (1,38 gegenüber 1,44 der Referenz). Aufgrund der Normierung steigt der Anteil der direkten Emission geringfügig auf 16,6 % (Referenz: 16,3), der Anteil der Substratmode hingegen sinkt mit 27,0 % (Referenz: 27,3 %) leicht.

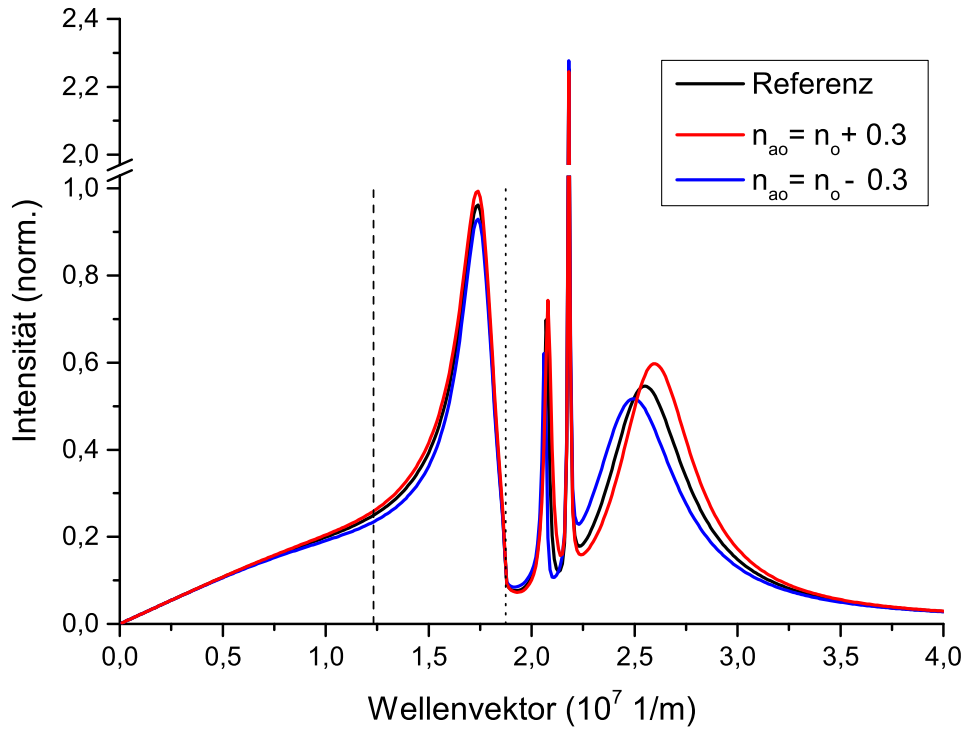


Abbildung 4.12: Querschnitte der Referenz (Abbildung 4.9) und der doppelbrechenden Schichtsysteme (Abbildung 4.10 und Abbildung 4.11) des Schichtsystems von Abbildung 4.9 bei 510 nm Wellenlänge; gestrichelte Linie: Luft-Substrat-Grenze, gepunktete Linie: Substrat-Wellenleitermoden-Grenze

In Abbildung 4.12 sind die Querschnitte der Referenz und der doppelbrechenden Schichtsysteme von Abbildung 4.9 bei 510 nm Wellenlänge dargestellt. Hierbei ist festzuhalten, dass sich das Abstrahlverhalten der doppelbrechenden Schichtsysteme gegenüber der Referenz in der direkten Emission und der Substratmode nur geringfügig ändert.

Die Zu- bzw. Abnahme der direkten Emission bei optisch positiver bzw. negativer Doppelbrechung ist durch die Zu- bzw. Abnahme der abgestrahlten Energie begründet, welche zu einer Zu- bzw. Abnahme des Purcell-Faktors führt. Da hierbei auch die nicht beeinflussten und somit gegenüber der Doppelbrechung konstanten s-polarisierten Energiemoden berücksichtigt sind, ergibt sich für die direkte Emission eine gegenüber dem Purcell-Faktor unterproportionale Zu- bzw. Abnahme. Die (nahezu) unveränderte Intensität der Substratmode ist bei optisch positiver bzw. negativer Doppelbrechung auf den erhöhten bzw. erniedrigten Purcell-Faktor zurückzuführen, der zu einer Erniedrigung bzw. Erhöhung des s-polarisierten Energieanteils führt, welcher durch den erhöhten bzw. erniedrigten p-polarisierten Energieanteil jedoch kompen-

siert wird. Die bei der direkten Emission getroffene Schlussfolgerung gilt analog für die Zu- bzw. Abnahme der Energiekopplung an das Oberflächenplasmon. Die Verschiebung zu höheren bzw. niedrigeren Wellenvektoren ist auf den erhöhten bzw. erniedrigten Brechungsindex des ausserordentlichen Strahls zurückzuführen, wodurch der für das Oberflächenplasmon relevante Wellenvektor erhöht bzw. erniedrigt wird. Aufgrund des großen Abstandes zwischen doppelbrechender Schicht und Oberflächenplasmon findet jedoch nur eine schwache Beeinflussung der Verschiebung statt.

4.2.4 OLED mit doppelbrechender ETL

Al	100 nm
Ca	10 nm
BPhen (doppelbr.)	60 nm
CBP:Irppy ₃	10 nm
NPD	60 nm
PEDOT:PSS	45 nm
ITO	135 nm
Substrat	

Abbildung 4.13: OLED-Schichtsystem mit doppelbrechender Elektronenleiter-Schicht

In Abbildung 4.13 ist das Schichtsystem, bei dem die Elektronenleiter-Schicht als doppelbrechend angenommen wird, dargestellt. Hierzu wurden die isotropen optischen Daten der Schicht durch anisotrope Brechungsindizes ersetzt, so dass der ordentliche Brechungsindex dem isotropen Brechungsindex entspricht. Der Realteil des anisotropen Brechungsindex wurde um den konstanten Wert von 0,3 gegenüber dem Realteil des ordentlichen Brechungsindex angehoben bzw. erniedrigt und als Imaginärteil (Absorptionskoeffizient) des anisotropen Brechungsindex wurde der des isotropen Brechungsindex verwendet.

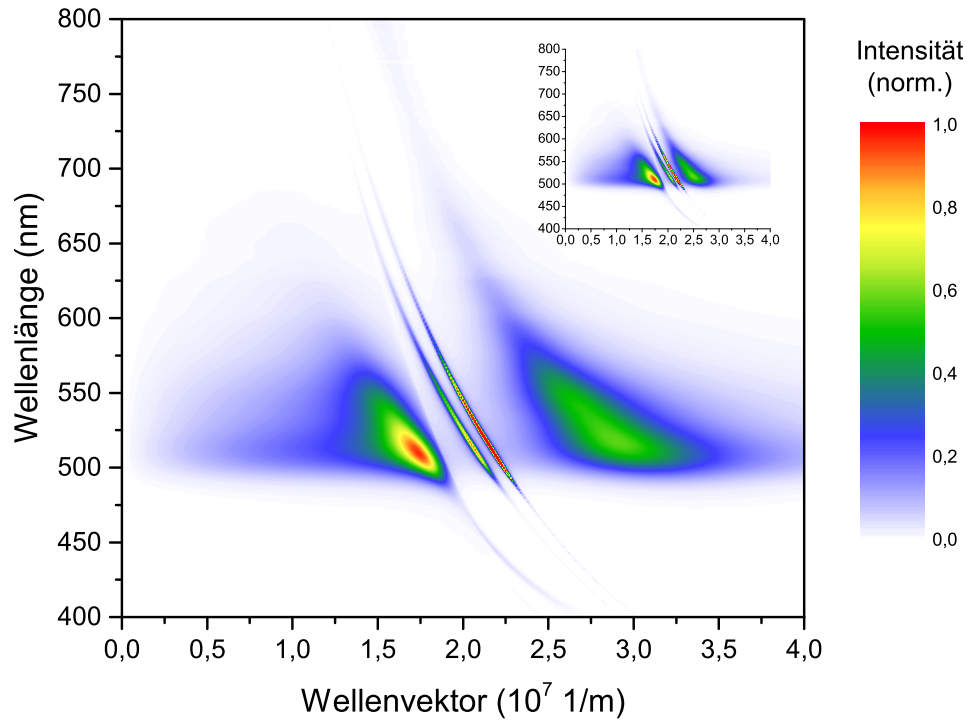


Abbildung 4.14: Internes Energiespektrum des Schichtsystems von Abbildung 4.13 mit optisch positiver Doppelbrechung; Inlay: internes Energiespektrum des Referenz-Schichtsystems von Abbildung 4.5

In Abbildung 4.14 ist das interne Energiespektrum des Schichtsystems von Abbildung 4.13 mit gegenüber dem ordentlichen Brechungsindex um 0,3 erhöhtem ausserordentlichen Brechungsindex (optisch positive Doppelbrechung) dargestellt. Gegenüber der Referenz zeigt sich im internen Energiespektrum eine etwas schärfere 1. Wellenleitermode und vor allem beim Oberflächenplasmon eine starke Verschiebung zu deutlich höheren Wellenvektoren und eine starke Vergrößerung. Dies führt zu einem gegenüber der Referenz (1,44) sehr hohen Purcell-Faktor von 1,78. Aufgrund der sehr viel stärkeren Kopplung an das Oberflächenplasmon sinkt die direkte Emission mit 13,2% als auch die Substratmode mit 22,2% gegenüber der Referenz (16,3% bzw. 27,3%) deutlich.

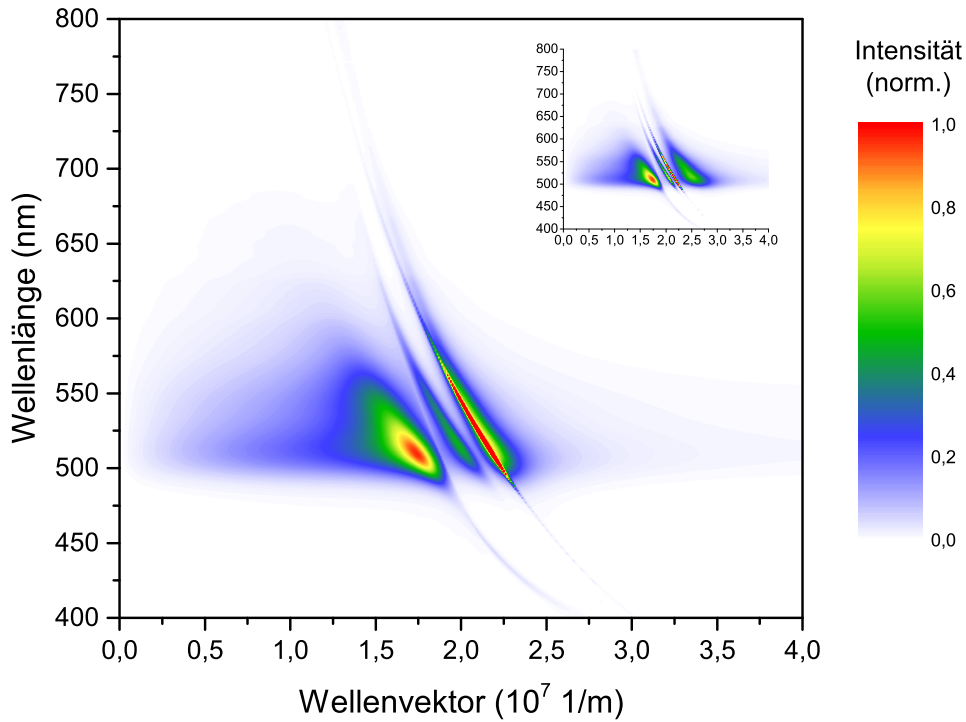


Abbildung 4.15: Internes Energiespektrum des Schichtsystems von Abbildung 4.13 mit optisch negativer Doppelbrechung; Inlay: internes Energiespektrum des Referenz-Schichtsystems von Abbildung 4.5

In Abbildung 4.15 ist das interne Energiespektrum des Schichtsystems von Abbildung 4.13 mit gegenüber dem ordentlichen Brechungsindex um 0,3 erniedrigtem ausserordentlichen Brechungsindex (optisch negative Doppelbrechung) dargestellt. Gegenüber der vorherigen optisch positiven Doppelbrechung zeigt sich wie erwartet eine Umkehrung der vorangehenden Effekte.

So zeigt sich im internen Energiespektrum eine etwas diffusere 1. Wellenleitermode und vor allem beim Oberflächenplasmon eine starke Verschiebung zu deutlich niedrigeren Wellenvektoren und eine starke Verkleinerung. Dies führt zu einem gegenüber der Referenz (1,44) sehr kleinen Purcell-Faktor von 1,15. Aufgrund der sehr schwachen Kopplung an das Oberflächenplasmon steigt die direkte Emission mit 20,4% als auch die Substratmode mit 33,9% gegenüber der Referenz (16,3% bzw. 27,3%) deutlich.

Der Grund für die starke bzw. schwache Kopplung an das Oberflächenplasmon ist, wie bereits bei der doppelbrechenden Lochleiter-Schicht in Abschnitt 4.2.3 beschrieben, durch den erhöhten bzw. erniedrigten Brechungsindex des ausserordentlichen Strahls zurückzuführen, wodurch der für das Oberflächenplasmon relevante Wellenvektor erhöht bzw. erniedrigt wird. Da jedoch

in diesem Schichtsystem mit doppelbrechender Elektronen-Schicht die für die starke bzw. schwache Kopplung des Oberflächenplasmons beteiligte Schicht unmittelbar an der Grenzfläche und somit im direkten Einflussbereich des Oberflächenplasmons liegt, findet eine extrem starke Beeinflussung statt.

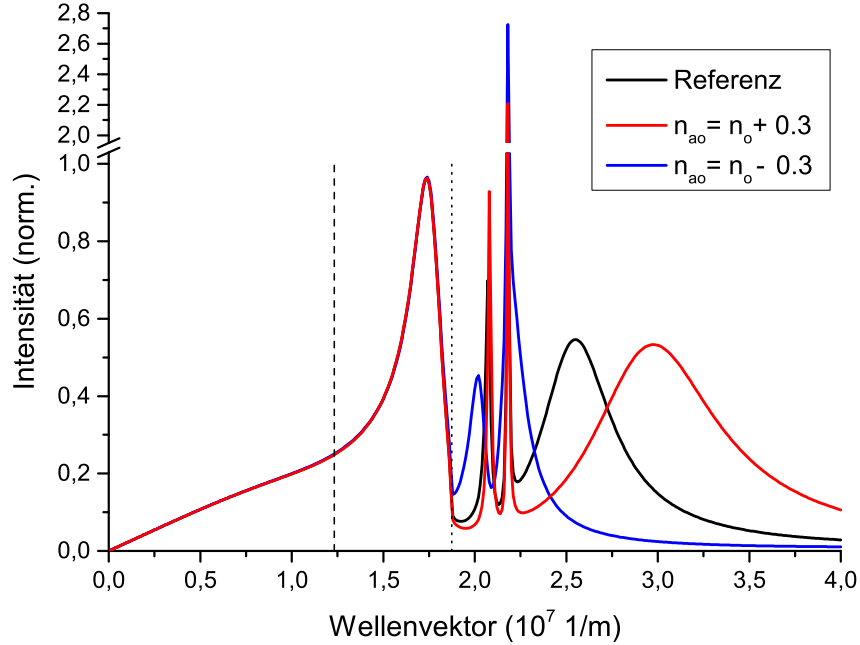


Abbildung 4.16: Querschnitte der Referenz und der doppelbrechenden Schichtsysteme von Abbildung 4.13 bei 510 nm Wellenlänge; gestrichelte Linie: Luft-Substrat-Grenze, gepunktete Linie: Substrat-Wellenleitermoden-Grenze

In Abbildung 4.16 sind die Querschnitte der Referenz und der doppelbrechenden Schichtsysteme von Abbildung 4.9 bei 510 nm Wellenlänge dargestellt. Hierbei ist festzuhalten, dass sich die spektrale Abstrahlung der doppelbrechenden Schichtsysteme gegenüber der Referenz in der direkten Emission und der Substratmode nicht ändert. Die vorangehend beschriebenen Änderungen der Abstrahleffizienz der direkten Emission und der Substratmode entstehen durch die veränderte Kopplung der Wellenleitermoden und des Oberflächenplasmon, so dass sich insbesondere die Energieverteilung der Moden ändert, wodurch sich der relative Anteil der direkten Emission und Substratmode an der gesamten Energie ändert.

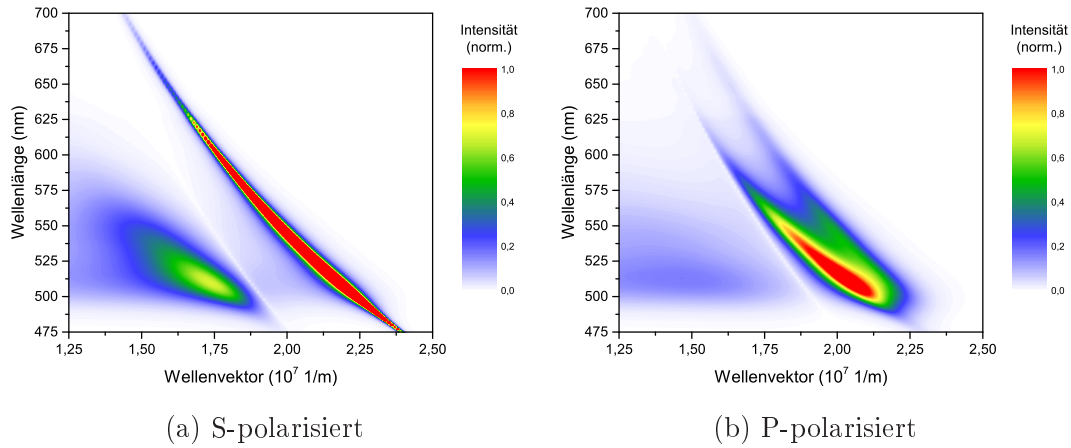


Abbildung 4.17: Polarisations-aufgespaltenes Energiespektrum von Abbildung 4.15

Zu Bemerken ist, dass das Oberflächenplasmon beim Schichtsystem mit optisch negativ doppelbrechender Elektronenleiter-Schicht so weit zu kleineren Wellenvektoren verschoben wurde, dass eine Überlagerung mit der 2. Wellenleitermode stattfindet. Wie in Abbildung 4.17 dargestellt, ist eine deutliche Trennung mit Hilfe der Polarisation dennoch möglich, allerdings ist selbst im p-polarisierten Energiespektrum eine (teilweise) Überlappung der 1. Wellenleitermode und des Oberflächenplasmons vorhanden, so dass eine weitere Trennung eventuell über die Dipolorientierung noch möglich wäre.

4.2.5 OLED mit doppelbrechender HTL und ETL

Al	100 nm
Ca	10 nm
BPhen (doppelbr.)	60 nm
CBP:Irppy ₃	10 nm
NPD (doppelbr.)	60 nm
PEDOT:PSS	45 nm
ITO	135 nm
Substrat	

Abbildung 4.18: OLED-Schichtsystem mit doppelbrechender Loch- und Elektronenleiter-Schicht

In Abbildung 4.18 ist das Schichtsystem, bei dem die Loch- und Elektronenleiter-Schicht als doppelbrechend angenommen werden, dargestellt. Hierzu werden die isotropen optischen Daten der Schichten durch anisotrope Brechungsindices ersetzt, so dass der ordentliche Brechungsindex dem isotropen Brechungsindex entspricht. Der Realteil des anisotropen Brechungsindex wurde um den konstanten Wert von 0,3 gegenüber dem Realteil des ordentlichen Brechungsindex

dexes angehoben bzw. erniedrigt und als Imaginärteil (Absorptionskoeffizient) des anisotropen Brechungsindex wurde der des isotropen Brechungsindex verwendet.

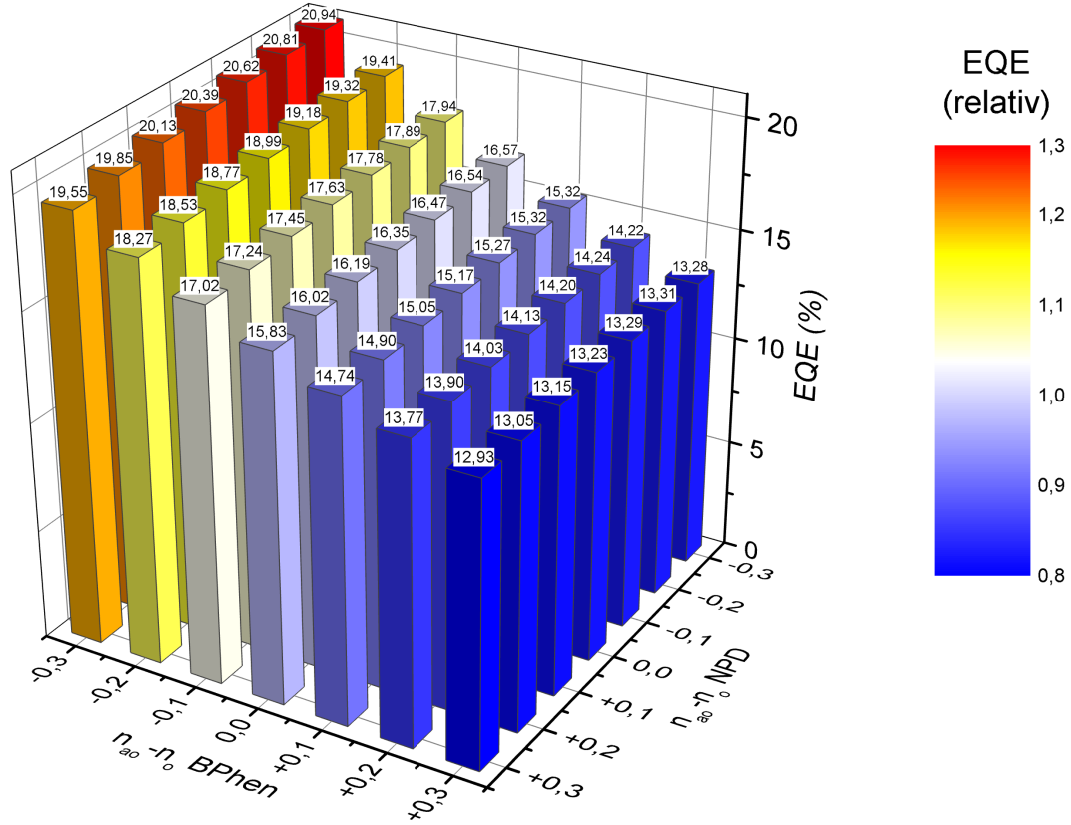


Abbildung 4.19: Anteil der direkte Emission und relative Veränderung zur Referenz bei doppelbrechender NPD- und BPhen-Schicht des Schichtsystems von Abbildung 4.18

Abbildung 4.19 zeigt den Anteil der direkten Emission bei doppelbrechender NPD- und BPhen-Schicht des Schichtsystems von Abbildung 4.18 sowie die relative Veränderung zur Referenz ohne geänderte Brechungsindizes der beiden Schichten. Wie bei der OLED mit nur einer doppelbrechenden loch- bzw. elektronenleitender Schicht (Abschnitt 4.2.3 bzw. Abschnitt 4.2.4) bewirkt die Änderung des ausserordentlichen Brechungsindex der lochleitenden NPD-Schicht nur eine geringe Änderung der abgestrahlten Energie. Je optisch negativ doppelbrechender die lochleitende Schicht des Schichtsystems (bei unveränderter elektronenleitender Schicht) ist, desto höher ist die direkte Emission. Den größten Effekt bewirkt dementsprechend die Änderung des ausserordentlichen Brechungsindex der elektronenleitenden BPhen-Schicht. Auch

hier ergibt sich, dass je optisch negativ doppelbrechender die elektronleitende Schicht des Schichtsystems (bei unveränderter lochleitender Schicht) ist, desto höher ist die direkte Emission.

Im Extremfall von stark optisch positiv bzw. negativ doppelbrechender loch- und elektronenleitender Schicht ergibt sich eine Ab- bzw. Zunahme auf 12,9 % bzw. 20,9 % und somit gegenüber der Referenz (16,3 %) eine Abnahme bzw. Steigerung von 21 % bzw. 28 %.

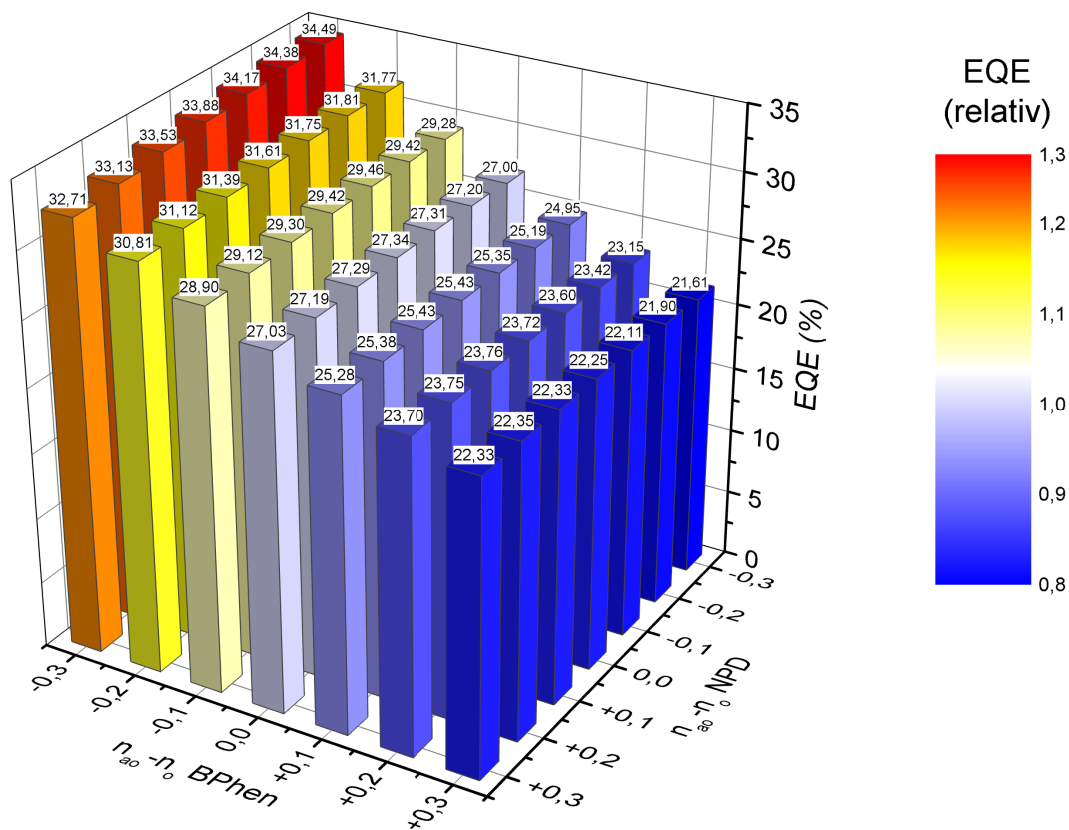


Abbildung 4.20: Anteil der Substrat-Emission und relative Veränderung zur Referenz bei doppelbrechender NPD- und BPhen-Schicht des Schichtsystems von Abbildung 4.18

Der Trend der Ab- bzw. Zunahme der abgestrahlten Emission setzt sich, wie in Abbildung 4.20 dargestellt, für die Substratmode fort. Für stark optisch positiv bzw. negativ doppelbrechende loch- und elektronenleitende Schicht ergibt sich eine Ab- bzw. Zunahme auf 22,3 % bzw. 34,5 % und somit gegenüber der Referenz (27,3 %) eine Abnahme bzw. Steigerung von 18 % bzw. 26 %.

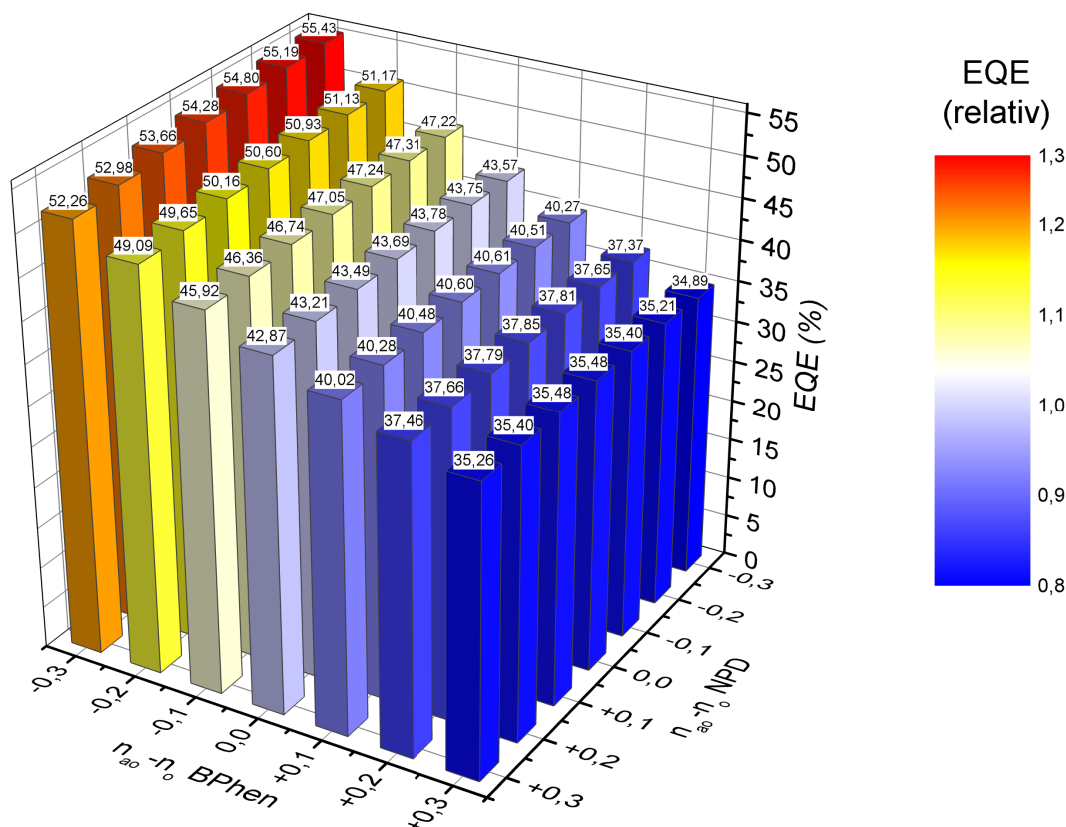


Abbildung 4.21: Anteil der direkten Emission und Substratmode und relative Veränderung zur Referenz bei doppelbrechender NPD- und BPhen-Schicht des Schichtsystems von Abbildung 4.18

Für die gemeinsame Auskopplung von direkter Emission und Substratmode (siehe Abbildung 4.21) ergibt sich entsprechend mit stark optisch positiv bzw. negativ doppelbrechender loch- und elektronenleitender Schicht eine Ab- bzw. Zunahme auf 35,3% bzw. 55,4% und somit gegenüber der Referenz (43,7%) eine Abnahme bzw. Steigerung von 19% bzw. 27%. Für eine möglichst hohe Auskopplungseffizienz sollte somit die loch- und elektronenleitende Schicht optisch negativ doppelbrechend sein, so dass für die in Abbildung 4.2a dargestellten Moleküle (leichte Polarisierung entlang der Molekülachse) eine parallele Anordnung bezüglich der Schichtebene notwendig ist.

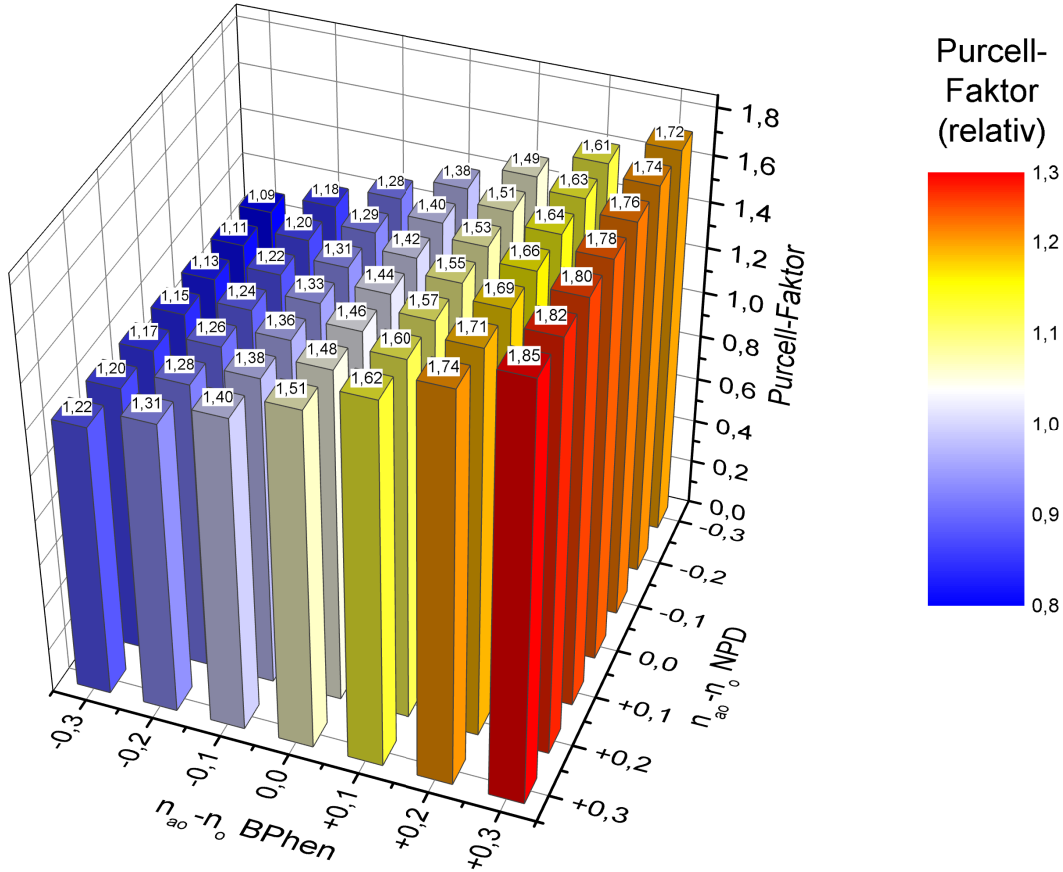


Abbildung 4.22: Purcell-Faktor und relative Veränderung zur Referenz bei doppelbrechender NPD- und BPhen-Schicht des Schichtsystems von Abbildung 4.18

In Abbildung 4.22 sind die jeweiligen Purcell-Faktoren dargestellt. Da dessen Änderung hauptsächlich durch die Kopplung an das Oberflächenplasmon bestimmt wird, verhält sich dieser umgekehrt zur direkten Emission bzw. Substratmode: je höher die Auskopplungseffizienz ist, desto niedriger ist der Purcell-Faktor, und umgekehrt.

Insgesamt zeigt sich, dass doppelbrechende Schichten einen deutlichen Einfluss auf die optische Abstrahlungseffizienz einer OLED haben können und dieser Einfluss umso höher ist, je näher diese an der Grenzfläche des Oberflächenplasmons liegen. Für die üblichen Schichtsysteme ist daher eine Berechnung mit doppelbrechender PEDOT:PSS-Schicht im Regelfall nicht notwendig.

4.3 OLED mit optimierten Schichtdicken

Im vorangehenden Kapitel wurde eine OLED mit unveränderten Schichtdicken behandelt. Hierbei fällt auf, dass eine doppelbrechende ETL aufgrund der starken Auswirkungen einen klaren Verlauf zeigt. Im Gegensatz dazu treten bei genauer Betrachtung für die doppelbrechende Schicht (bei im Brechungsindex konstante ETL) leichte Schwankungen, insbesondere bei stark positiv doppelbrechender ETL auf. Diese Schwankungen werden mit weniger starker positiver Doppelbrechung der ETL weniger bzw. verschwinden für stark negativ doppelbrechende ETL komplett. Grund hierfür ist der Kavitäts-Effekt, der durch den leicht veränderten Brechungsindex einer Schicht verändert wird. Um dies zu vermeiden, und um die Ergebnisse mit der Literatur zu vergleichen, ist eine Optimierung der Schichtdicken bezüglich der Auskopplungseffizienz notwendig, welche im Folgenden vorgenommen wird.

4.3.1 Optimierung

Als Ausgangs-OLED wurde das Standard-Schichtsystem verwendet und für jedes mit vorgegebenem Brechungsindex zu untersuchende Schichtsystem die Schichtdicke der ETL und HTL variiert, und das jeweils betrachtete Maximum (direkte Emission, Substratmode oder gesamte Emission) ermittelt. Hierbei wurden die Schichten im Bereich von 10 nm bis 120 nm im 2 nm-Abstand variiert, so dass nur das 1. Kavitätsmaximum betrachtet wurde (bei einer Obergrenze von 150 nm findet teilweise ein Umspringen der Werte auf das 2. Kavitätsmaximum statt). Durch die Verwendung eines optimierten Schichtsystems werden die durch die veränderten Brechungsindices der doppelbrechenden Schichten hervorgerufenen Kavitätseffekte eliminiert. An dieser Stelle wird darauf hingewiesen, dass im vorangehenden Kapitel eine Standard-OLED mit konstanten ETL- und HTL-Schichtdicken verwendet wurde, was beim elektrischen Betrieb üblicherweise eine gute Ladungsträgerbalance gewährleistet und eine erste Analyse ermöglichte. Durch das weitergehende Verständnis und damit der Vermeidung von Kavitätseffekten und Schwankungen durch Optimierung ergeben sich jedoch Schichtdicken, die für eine elektrisch betriebene OLED mit hoher Ladungsträgerbalance aufgrund der schwankenden und teilweise stark unterschiedlichen ETL- und HTL-Schichtdicken nicht unbedingt optimal ist, jedoch zur weiteren Analyse und zum Ausschluss von unerwünschten Effekten notwendig ist. Für eine auch im elektrischen Betrieb optimierte OLED ist so-

mit für unterschiedlich leitfähige ETL und HTL eine Abwägung bezüglich des Brechungsindex der Doppelbrechung, der Schichtdicken und der Ladungsträgerbalance der OLED zu treffen und ein Vergleich der Ergebnisse des vorherigen und dieses Abschnitts empfehlenswert.

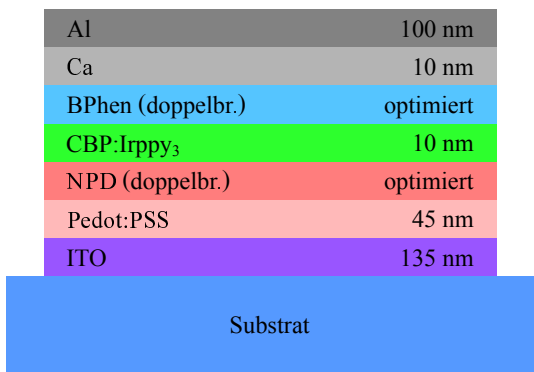


Abbildung 4.23: Schichtsystem mit den optimierten Schichtdicken

Zur Optimierung wurde das in Abbildung 4.23 dargestellte Schichtsystem verwendet, bei dem die ETL- und HTL-Schichtdicken optimiert werden.

4.3.2 Direkte Emission

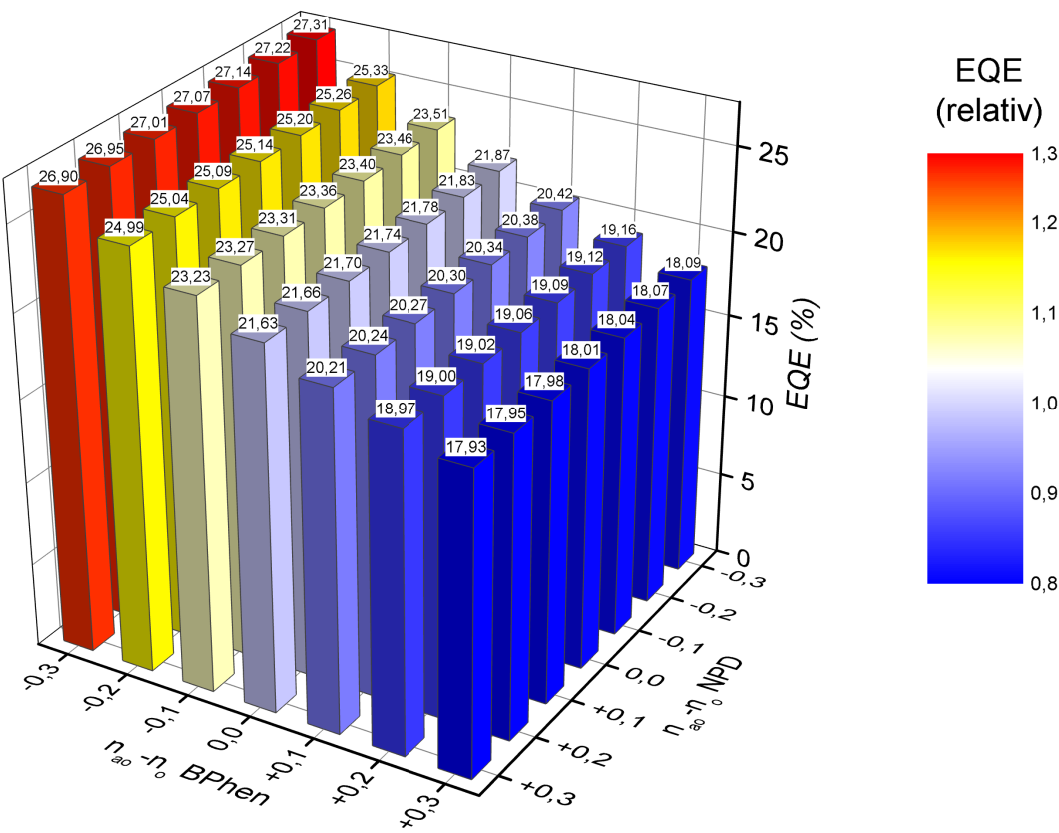


Abbildung 4.24: Optimierte direkte Emission des Schichtsystems von Abbildung 4.23

		NPD						
		-0,3	-0,2	-0,1	0	0,1	0,2	0,3
BPhen	-0,3	58 10	58 10	58 10	58 10	58 10	58 10	58 10
	-0,2	60 10	60 10	60 10	60 10	60 10	60 10	60 10
	-0,1	62 10	62 10	62 10	62 10	62 10	62 10	62 10
	0	64 10	64 10	64 10	64 10	64 10	64 10	64 10
	0,1	66 10	66 10	66 10	66 10	66 10	66 10	66 10
	0,2	68 10	68 10	68 10	68 10	68 10	68 10	68 10
	0,3	68 10	68 10	68 10	68 10	68 10	68 10	68 10

Tabelle 4.1: Bei der für größte direkte Emission mittels Optimierung der ETL- und HTL-Schichtdicken zwischen 10 nm und 120 nm im 2 nm-Abstand ermittelten Schichtdicken von BPhen (oben) und NPD (unten)

In Abbildung 4.24 ist die direkte Emission des in ETL- und HTL-Schichtdicken optimierten Schichtsystems dargestellt; die jeweiligen Schichtdicken sind in Tabelle 4.1 tabelliert. Hierbei zeigt sich, dass erwartungsgemäss die im vorangehenden Kapitel mit Standard-Schichtdicken aufgetretenen Schwankungen eliminiert und die Werte deutlich höher sind. Trotzdem befindet sich auch hier das Minimum bei optisch positiv doppelbrechender ETL und optisch positiv doppelbrechender HTL und das Maximum bei optisch negativ doppelbrechender ETL und optisch negativ doppelbrechender HTL. Allerdings trat die Optimierung durchgehend bei 10 nm HTL-(NPD-)Schichtdicke auf, so dass für dünnere HTL-Schichten eine weitere Optimierung anzunehmen ist. Dabei ist jedoch auch eine Eliminierung der HTL (Schichtdicke 0 nm) möglich, so dass keinerlei Aussage über das Verhalten der doppelbrechenden HTL-Schicht getroffen werden kann.

Als Abhilfe wird daher nachfolgend die Substratmission (direkte Emission und Substratmode) betrachtet.

4.3.3 Gesamte Emission

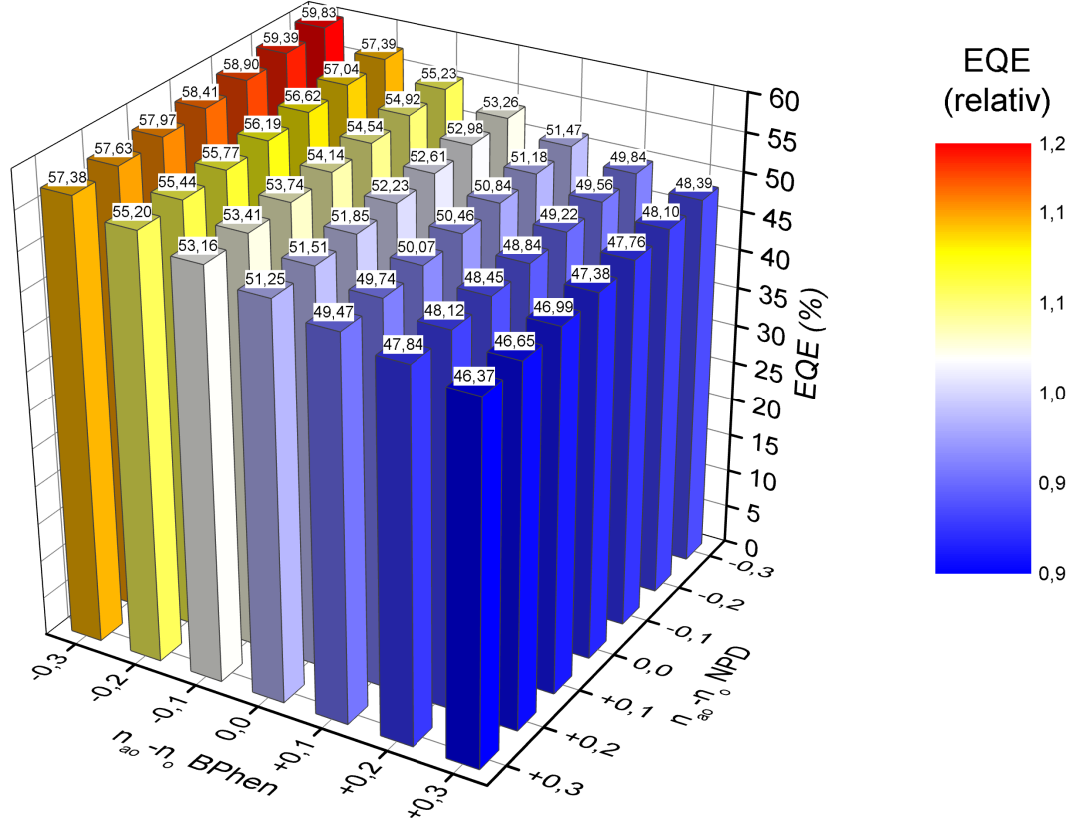


Abbildung 4.25: Optimierte Substratmission (direkte Emission und Substratmode) des Schichtsystems von Abbildung 4.23

In Abbildung 4.25 ist die Substratmission (direkte Emission und Substratmode) des in ETL- und HTL-Schichtdicken optimierten Schichtsystems dargestellt; die jeweiligen Schichtdicken sind in Tabelle 4.2 tabelliert. Auch hier sind die mit Standard-Schichtdicken aufgetretenen Schwankungen eliminiert und die Werte deutlich höher. Besonders bemerkenswert ist, dass die relative Schwankungsbreite des Minimums und Maximums im Gegensatz zu allen vorangehenden Simulationen nur halb so groß ($1,00^{+0,15}_{-0,1}$) als bei der Referenz ohne doppelbrechenden Schichten ($1,00^{+0,3}_{-0,2}$) ist, d.h. die Optimierung besitzt hier einen deutlich schwächeren Effekt auf die Auskoppelleffizienz. Trotzdem befindet sich auch weiterhin das Minimum bei optisch positiv doppelbrechender ETL und optisch positiv doppelbrechender HTL und das Maximum bei optisch negativ doppelbrechender ETL und optisch negativ doppelbrechender HTL.

		NPD						
		-0,3	-0,2	-0,1	0	0,1	0,2	0,3
BPhen	-0,3	84 42	84 40	84 38	84 34	82 28	82 22	82 18
	-0,2	90 40	88 40	88 36	88 36	88 30	86 24	86 20
	-0,1	94 40	92 40	92 40	92 36	90 32	90 26	92 22
	0	96 40	96 40	96 40	94 36	94 32	94 28	94 22
	0,1	100 40	98 40	98 40	98 36	96 32	96 28	96 24
	0,2	102 40	102 40	100 40	100 36	100 32	98 28	98 24
	0,3	104 38	104 38	102 38	102 36	102 34	100 28	100 24

Tabelle 4.2: Bei der für größte Substratmission (direkte Emission und Substratmode) mittels Optimierung der ETL- und HTL-Schichtdicken zwischen 10 nm und 120 nm im 2 nm-Abstand ermittelten Schichtdicken von BPhen (oben) und NPD (unten)

4.4 Vergleich mit Literatur

Bei den vorangehenden Simulationen hat sich durchgehend (sowohl im Abschnitt 4.2 als auch im Abschnitt 4.3) gezeigt, dass das Minimum bei optisch positiv doppelbrechender ETL und optisch positiv doppelbrechender HTL und das Maximum bei optisch negativ doppelbrechender ETL und optisch negativ doppelbrechender HTL auftritt, so dass für eine möglichst hohe Licht-Ausbeute demzufolge beide Schichten möglichst stark optisch negativ doppelbrechend sein sollten.

Aus der Literatur hingegen ist ein anderes Ergebnis bekannt: „For randomly oriented emitters, we observe a very strong dependency on the ETL anisotropy, with negatively anisotropic materials giving the best results. (...) For the HTL we observe a weaker dependency with positively anisotropic materials performing best.“ [93]

Übereinstimmend ergibt sich somit eine sehr starke Abhängigkeit bezüglich der ETL (BPhen-Schicht) und höchster Auskopplungseffizienz mit optisch negativ doppelbrechender Anisotropie sowie der viel schwächeren Abhängigkeit der HTL (NPB-Schicht). Unterschiedlich ist jedoch die in dieser Arbeit ermittelte Forderung einer optisch negativ doppelbrechenden HTL (NPB-Schicht),

im Gegensatz zu der in der Literatur geforderten optisch positiv doppelbrechenden HTL.

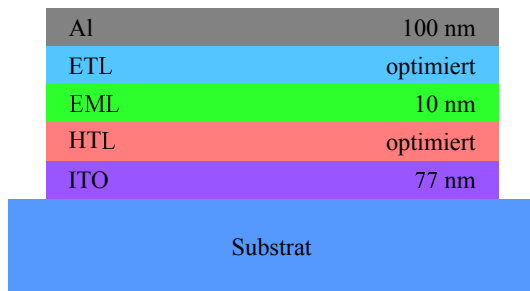


Abbildung 4.26: Schichtsystem von Callens et al. [93]

Das von Callens et al. verwendete Schichtsystem ist in Abbildung 4.26 dargestellt und unterscheidet sich insbesondere durch das Weglassen der PEDOT:PPS-Schicht und der ITO-Schichtdicke (125 nm in dieser Arbeit, 77 nm Callens et al.). Des weiteren wurden von Callens et al. die transparenten Schichten (d.h. alle ausser der Aluminium-Schicht) als absorptionsfrei angenommen. Da die Absorption üblicherweise eher wenig relevant ist und nur bei sehr dicken Schichten/Schichtsystemen starke Auswirkungen verursacht, ist diese Annahme als gerechtfertigt anzusehen und sollte wenig Einfluss auf das Gesamtergebnis haben und statt dessen eine etwas bessere Fokussierung auf die Änderung des eigentlichen Brechungsindex (Realteil) haben. Die Auswertung bei 510 nm von Callens et al. im Gegensatz zur Auswertung von 400 nm bis 800 nm Wellenlänge ist eine starke Vereinfachung. Da alle Effekte durch die Anisotropie einhergehenden Auswirkungen auf die (bei dieser Wellenlänge auftretenden) Moden (Verstärkung, Abschwächung, Verschiebung) weiterhin erfasst werden, bedeutet die mit dem in dieser Arbeit vorgenommene Auswertung für den gesamten optischen Wellenlängenbereich und einem Emitter-spezifischem Spektrum lediglich eine vergrößerte Menge an Auswertungsdaten, die jedoch ebenfalls keinen Einfluss auf das Gesamtergebnis haben sollte.

In Abbildung 4.27 und Abbildung 4.28 sind jeweils die Auskoppelleffizienzen und Purcell-Faktoren der durch Optimierung von ETL und HTL des Schichtsystems von Abbildung 4.26 zum besseren Vergleich mit den in dieser Arbeit verwendeten Abbildungen nachgezeichnet sowie die zugehörigen Schichtdicken in Tabelle 4.3 aufgelistet.

Da Callens et al. als Optimierungsraum eine Schichtdickenvariation von ETL und HTL von 10 nm bis 150 nm zugelassen hat und somit auch Werte des 2. Kavitätsmaximums erfasst („The results (...) are not limited to the so-called

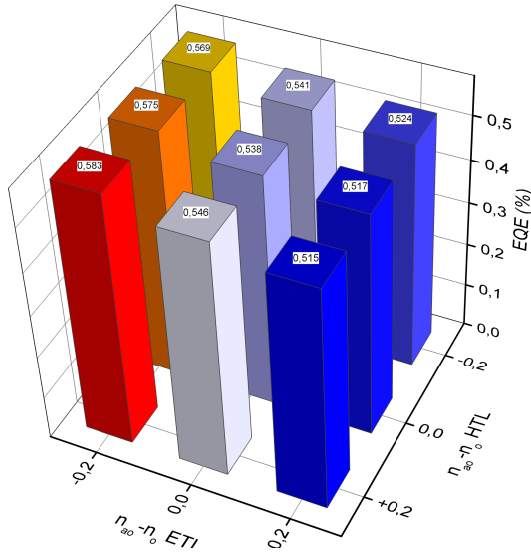


Abbildung 4.27: Durch Optimierung von Abbildung 4.26 ermittelte Auskoppelleffizienzen (Nachzeichnung von Callens et al., Abbildung 21 [93])

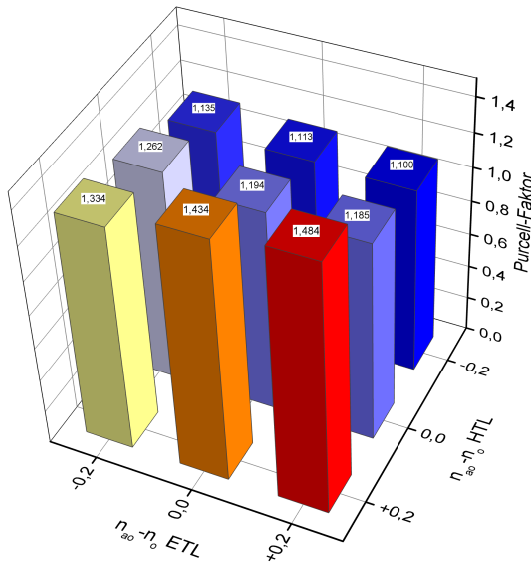


Abbildung 4.28: Zu Abbildung 4.27 zugehörige Purcell-Faktoren (Nachzeichnung von Callens et al., Abbildung 22 [93])

		HTL		
		-0,2	0	0,2
ETL	-0,2	78	77	87
		116	116	150
	0	82	101	106
		92	150	150
	0,2	92	116	121
		77	150	150

Tabelle 4.3: Zu Abbildung 4.27 und Abbildung 4.28 zugehörige Schichtdicken (Abschrift von Callens et al., Tabelle 5 [93])

first maximum (they often correspond to the second maximum).“ [93]) liegt die ermittelte HTL-Schichtdicke oftmals beim vorgegebenen Maximalwert von 150 nm.

Allerdings liegt diese Limitierung bei dem Maximum und den darunter liegenden deutlich kleineren Werten. Eine Aufhebung dieser Begrenzung sollte daher zu einem weiteren Anstieg dieser Werte führen, so dass das Maximum dadurch weiter ansteigen würde. Für die anderen Schichten sollten sich ebenfalls höhere Werte ergeben, welche jedoch nicht über das bereits vorhandene Maximum hinaus gehen, so dass die Position selbst bei Aufhebung der vorgegebenen Grenze für die Schichtdicken unverändert bleiben sollte.

Zur Ermittlung der Diskrepanz zwischen den in dieser Arbeit und den von Callens et al. ermittelten Anforderungen wurde das Schichtsystem von Callens et al. mit dem in dieser Arbeit verwendeten Algorithmus simuliert. Hierbei ergaben sich unterschiedliche Werte, allerdings ergab sich der Verlauf, wie er in dieser Arbeit bisher ermittelt wurde. Die Ursache der Diskrepanz ist daher nicht ohne weiteres zu erklären und eine (Fehler-)Suche wohl nur in enger Zusammenarbeit möglich. Eine mögliche Ursache könnte beispielsweise die unterschiedliche Simulation und Intensität des Oberflächenplasmons sein.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass die Doppelbrechung in der ETL übereinstimmend mit Callens et al. eine starke Auswirkung auf die Auskopplungseffizienz aufweist und eine optisch negative Doppelbrechung für eine maximale Effizienz notwendig ist. Für die in Abbildung 4.2a dargestellten Moleküle (leichte Polarisierung entlang der Molekülachse) ist somit eine parallele Anordnung der Molekülachse bezüglich der Schichtebene notwendig. Des Weiteren wurde übereinstimmend mit Callens et al. eine schwache Abhängigkeit der Auskopplungseffizienz bezüglich der Doppelbrechung der HTL festgestellt. In dieser Arbeit wurde für maximale Auskopplungseffizienz eine optisch negative Doppelbrechung, von Callens et al. eine optisch positive Doppelbrechung ermittelt. Für die in Abbildung 4.2a dargestellten Moleküle (leichte Polarisierung entlang der Molekülachse) wurde somit in dieser Arbeit eine parallele, von Callens et al. eine senkrechte Anordnung der Molekülachse bezüglich der Schichtebene ermittelt. Die genaue Ursache der Diskrepanz konnte leider nicht ermittelt werden.

Kapitel 5

OLEDs mit niedrig-brechenden Schichten

Die Probenherstellung und Untersuchung mittels Ellipsometrie an Perfluorotricosan (PFTC) und den niedrig-brechender Schichten Abschnitt 5.3.2 wurden von Thomas Lampe [70], die Impedanz-Spektroskopie von Lars Jäger durchgeführt.

5.1 Idee eines OLED-Schichtsystems mit niedrigem Brechungsindex

Aufgrund des hohen Brechungsindex der verwendeten organischen Materialien bilden sich Moden (Substrat- und Wellenleitermoden), die nicht zur direkten Emission beitragen und somit die Auskoppelleffizienz der OLED mindern. Eine Möglichkeit, diese Kanäle zu unterdrücken bzw. leichter zugänglich zu machen, ist das Absenken des Brechungsindex der organischen Schichten [94–97]. Bereits die Verringerung des Brechungsindex von nur einer Schicht verringert den mittleren Brechungsindex des Schichtsystems. Abhängig von der Lage der Schicht im Schichtsystem können die Reflektionsverluste zwischen Schichtsystem und Substrat verringert werden, so dass die direkte Emission erhöht wird. Des weiteren kann sich die Grenze zwischen Substrat- und Wellenleitermoden zugunsten der Substratmode verschieben, so dass ein Teil der üblicherweise nicht zugänglichen Wellenleitermoden ins Substrat gelangen und leichter ausgekoppelt werden kann. Sofern die modifizierte Schicht in der Nähe der Organik-Metall-Grenzfläche liegt, wird der effektive Brechungsindex des

an dieser Grenzfläche befindlichen Oberflächenplasmons gesenkt, so dass auch hier eine leichtere Auskopplung durch entsprechende Konfigurationen möglich ist.

Umgekehrt beeinflusst allerdings eine Schicht mit niedrigem Brechungsindex auch die Reflektivität innerhalb des Schichtsystems, so dass eine genauere Betrachtung notwendig ist. Daher werden im Folgenden zunächst mittels Simulation eines üblichen OLED-Schichtsystems die zu erwartenden Effekte bei Absenkung des Brechungsindex von Schichten analysiert und anschliessend auf die erzielten experimentellen Ergebnisse eingegangen.

5.2 Analyse der zu erwartenden Effekte mittels Simulation

5.2.1 Referenz-Schichtsystem

Al	100 nm
Ca	10 nm
Alq ₃ (+ PFTC)	60 nm
BCP	5 nm
CBP:Irppy ₃ (6%)	10 nm
NPB + (PFTC)	60 nm
PEDOT:PSS	45 nm
ITO	125 nm
Substrat	

Abbildung 5.1: Schichtsystem zur Erniedrigung des Brechungsindex von NPB bzw. Alq₃

Im Folgenden wird zunächst die Emission des Schichtsystems mit nicht-modifizierter Alq₃- und NPB-Schicht dargestellt und dieses als Referenz beim Vergleich mit Schichtsystemen, die niedrig-brechende Schichten enthalten, verwendet.

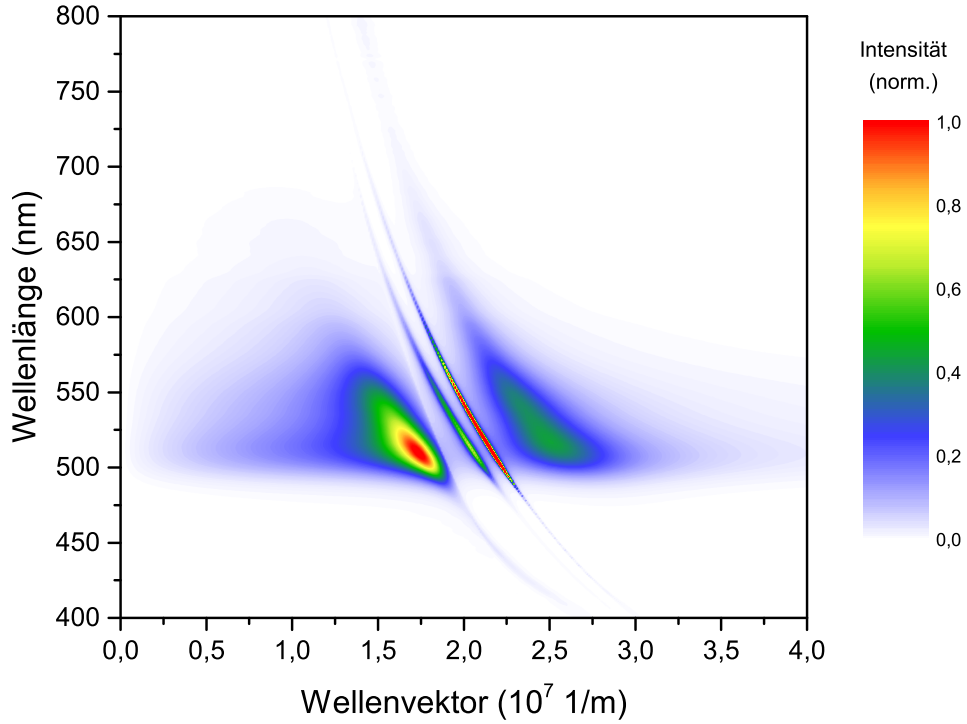


Abbildung 5.2: Internes Energiespektrum des Referenz-Systems mit reiner Alq₃- und NPB-Schicht von Abbildung 5.1

Das interne Energiespektrum ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Wie erwartet gibt es direkte Emission, eine deutliche Substratmode, zwei scharfe Wellenleitermoden und ein Oberflächenplasmon an der Alq₃-Ca/Al-Grenzfläche.

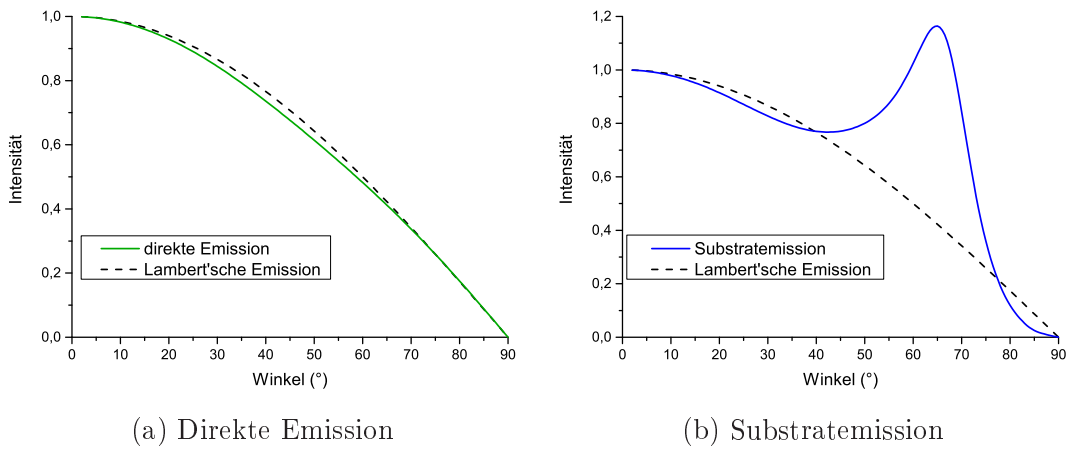


Abbildung 5.3: Direkte Emission und Substratmission des Schichtsystems von Abbildung 5.1 mit reiner Alq₃- und reiner NPB-Schicht als Referenz bei 512 nm Wellenlänge

In Abbildung 5.3 ist im Emissionsmaximum bei der Wellenlänge von 512 nm der winkelabhängige Verlauf der direkten Emission und der Substratmission des Schichtsystems von Abbildung 5.1 als Referenz mit reiner Alq₃- und reiner NPB-Schicht dargestellt. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die Winkel sich auf das jeweilige Medium beziehen, d.h. bei der direkten Emission bezieht sich dieser auf den Winkel in Luft und bei der Emission ins Substrat bezieht sich dieser auf den Winkel im Substrat. Die direkte Emission befindet sich somit bei der Emission ins Substrat zwischen 0° und der Totalreflektionsgrenze zwischen Luft und Substrat, d.h. bei etwa 42°.

Die direkte Emission verläuft bei der Referenz mit reinen Schichten erwartungsgemäß in guter Näherung Lambert'sch. Bei der Emission ins Substrat tritt oberhalb der Totalreflektionsgrenze die Substratmode durch eine starke Emission hervor. Ferner ergibt sich ein Purcell-Faktor von 1,38, eine Auskoppel-effizienz von 16,7 % für die direkte Emission, ein Anteil von 35,4 % für Substratmode (ohne direkte Emission) und damit eine Auskoppel-effizienz von 52,2 % für die Substratmission (direkte Emission und Substratmode).

Zur besseren Anpassung der Energieniveaus befindet sich im Schichtsystem eine BCP-Schicht. Bei den Variationen von einzelnen Transportschichten (Dotierung HTL, ETL, HTL und ETL, EML) wurde diese nicht im Brechungsindex modifiziert und kann daher als eine optisch dickere Transport- oder Emissionsschicht betrachtet werden. Aufgrund der im Vergleich zu den veränderten Schichten geringen Schichtdicke hat die BCP-Schicht hierbei keine nennenswerten Auswirkungen. Bei der Variation aller Schichten (Dotierung ETL und EML und HTL) wurde diese in der Simulation ebenfalls im Brechungsindex mit abgesenkt, da hier ansonsten diese Schicht als einzelne, hochbrechende Schicht übrig bliebe und das Ergebnis somit stark beeinflussen könnte.

5.2.2 Modifikation HTL

Nachfolgend werden die Auswirkungen einer Erniedrigung des Brechungsindex der HTL (NPB-Schicht) untersucht.

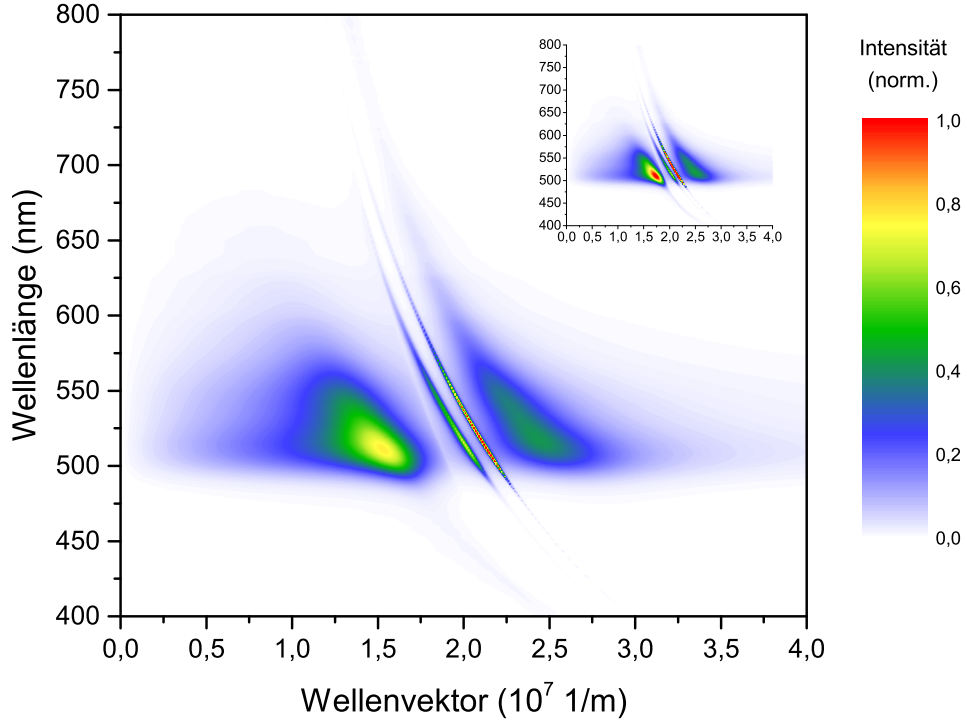


Abbildung 5.4: Internes Energiespektrum mit reiner Alq₃- und einer im Brechungsindex um 0,3 erniedrigten NPB-Schicht des Schichtsystems von Abbildung 5.1, normiert auf interne Emission der Referenz; Inlay: internes Emissionsspektrum der Referenz (Abbildung 5.2)

In Abbildung 5.4 ist das interne Energiespektrum mit reiner Alq₃- und modifizierter NPB-Schicht des Schichtsystems von Abbildung 5.1 dargestellt. Der Realteil des Brechungsindex der NPB-Schicht wurde hierbei um 0,3 erniedrigt, der Imaginärteil (Absorptionskoeffizient) wurde nicht geändert. Die Intensität der Substratmode und der Wellenleitermode bei höheren Wellenvektoren hat, im Vergleich zur Referenz (Abbildung 5.2) abgenommen. Dies ist auf die hauptsächlich im ITO vorherrschende Lage der Wellenleitermode, welche allerdings auch durch die nahe gelegene NPB-Schicht beeinflusst wird, zurückzuführen. Bei der Wellenleitermode bei niedrigeren Wellenvektoren sowie dem Oberflächenplasmon ist in Lage und Intensität keine Veränderung erkennbar.

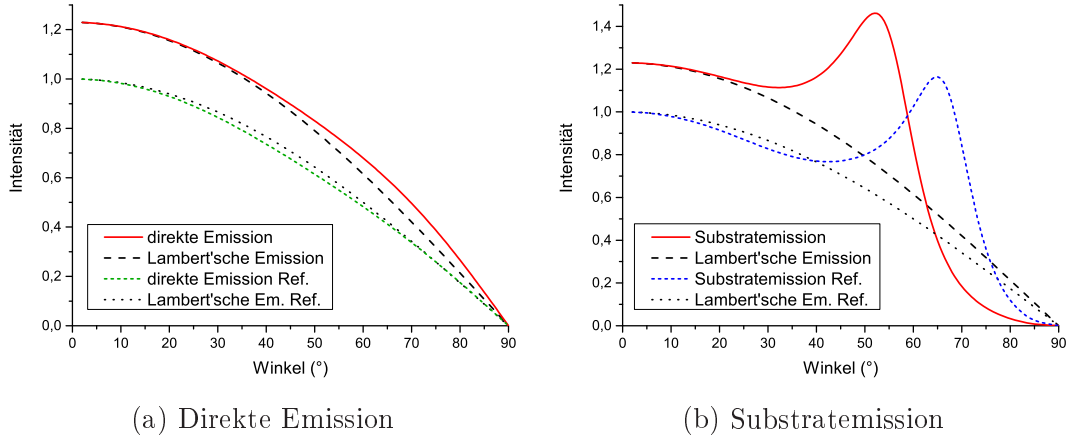


Abbildung 5.5: Direkte Emission und Substratmission des Schichtsystems von Abbildung 5.1 mit reiner Alq_3 - und modifizierter NPB-Schicht im Vergleich zur Referenz bei 512 nm Wellenlänge

In Abbildung 5.5 ist bei der Wellenlänge von 512 nm der winkelabhängige Verlauf der direkten Emission und der Substratmission des Schichtsystems von Abbildung 5.1 mit reiner Alq_3 - und im Brechungsindex um 0,3 verminderter NPB-Schicht im Vergleich zur Referenz (Abbildung 5.3) dargestellt.

In Abbildung 5.5a ist bereits eine Steigerung der direkten Emission von über 20 % gegenüber der Referenz erkennbar. Trotzdem ist die Emission auch weiterhin Lambert'sch und folgt dieser tendenziell auch etwas besser als bei der Referenz. Dadurch erklärt sich die Steigerung der Emission der in Abbildung 5.5b dargestellten Substratmission von etwa 20 % für kleine Winkel. Zusätzlich wird jedoch auch die Substratmode zu deutlich kleineren Winkeln als bei der Referenz verschoben. Dies ist auf den erniedrigten Brechungsindex der NPB-Schicht, welche, aufgrund der veränderten Kavität, die Substratmode stark beeinflusst, zurückzuführen. Etwas widersprüchlich scheint die gegenüber der Referenz deutlich höhere Intensität der Substratmode zu sein, da in Abbildung 5.4 die Intensität der Substratmode eine geringere Intensität zeigt. Dies lässt sich dadurch erklären, dass durch die Verschiebung der Substratmode zu kleineren Wellenvektoren bzw. Winkeln die im internen Energiespektrum auftretende schwächere Intensität der Substratmode durch die leichtere Auskoppelung überkompensiert wird. Die Verschiebung der Substratmode zu kleineren Wellenvektoren erklärt auch den deutlich früheren Abfall der Substratmission des modifizierten NPB-Schichtsystems gegenüber der Referenz bei höheren Winkeln. Die Referenz zeigt daher bei höheren Winkeln eine deutlich höhere Intensität, so dass für hohe Winkel eine Abnahme der Effizienz gegenüber der

Referenz auftritt. Der Purcell-Faktor ist mit 1,33 gegenüber der Referenz (1,38) nahezu unverändert, da dieser hauptsächlich auf die hohe Reflektivität der metallischen Elektrode zurückzuführen ist. Die Auskopplungseffizienz der direkten Emission ist, aufgrund des niedrigeren Brechungsindex der NPB-Schicht, auf 24,3 % gestiegen, was gegenüber der Referenz (16,7 %) einer Steigerung um 46 % entspricht. Durch die Emission der Referenz bei hohen Winkeln sinkt der Anteil der Substratmode beim Schichtsystem mit dotierter NPB-Schicht auf 32,2 % gegenüber der Referenz (35,4 %). Für die Substratmission ergibt sich mit 56,5 % gegenüber der Referenz (52,2 %) eine Steigerung von 8 %.

Es bleibt damit festzuhalten, dass durch die Verringerung des Brechungsindex der HTL, die Substratmode zu kleineren Wellenvektoren verschoben wird, wodurch die direkte Emission deutlich gesteigert wird. Die Substratmode wird ebenfalls zu kleineren Wellenvektoren bzw. Winkeln verschoben und zeigt bei der Auskopplung aufgrund des früheren Abfalls einen leichten Intensitätsrückgang. Dieser wird bei der Substratmission durch die direkte Emission kompensiert, so dass die Gesamtemission geringfügig gesteigert wird. Die Wellenleitermode bei höheren Wellenvektoren nimmt in der Intensität ab, ansonsten ist die Lage und Intensität der Wellenleitermode bei niedrigeren Wellenvektoren sowie des Oberflächenplasmons unverändert.

5.2.3 Modifikation ETL

Nachfolgend werden die Auswirkungen einer Erniedrigung des Brechungsindex der ETL (Alq_3 -Schicht) untersucht.

In Abbildung 5.6 ist das interne Energiespektrum mit modifizierter Alq_3 - und reiner NPB-Schicht des Schichtsystems von Abbildung 5.1 dargestellt. Der Realteil des Brechungsindex der Alq_3 -Schicht wurde hierbei um 0,3 erniedrigt, der Imaginärteil (Absorptionskoeffizient) wurde nicht geändert.

Wie bereits bei der modifizierten NPB-Schicht (Abbildung 5.4) hat auch beim Schichtsystem mit modifizierter Alq_3 -Schicht die Intensität der Substratmode abgenommen, allerdings, da sich diesmal die modifizierte Schicht auf der dem Substrat abgewandten Seite befindet, ist die Änderung nur geringfügig. Zusätzlich ist auch die Wellenleitermode bei kleineren Wellenvektoren verbreitert und hat in der Intensität zugenommen, was auf eine starke Beeinflussung durch die Alq_3 -Schicht schließen lässt. Des Weiteren ist auch eine deutlichere

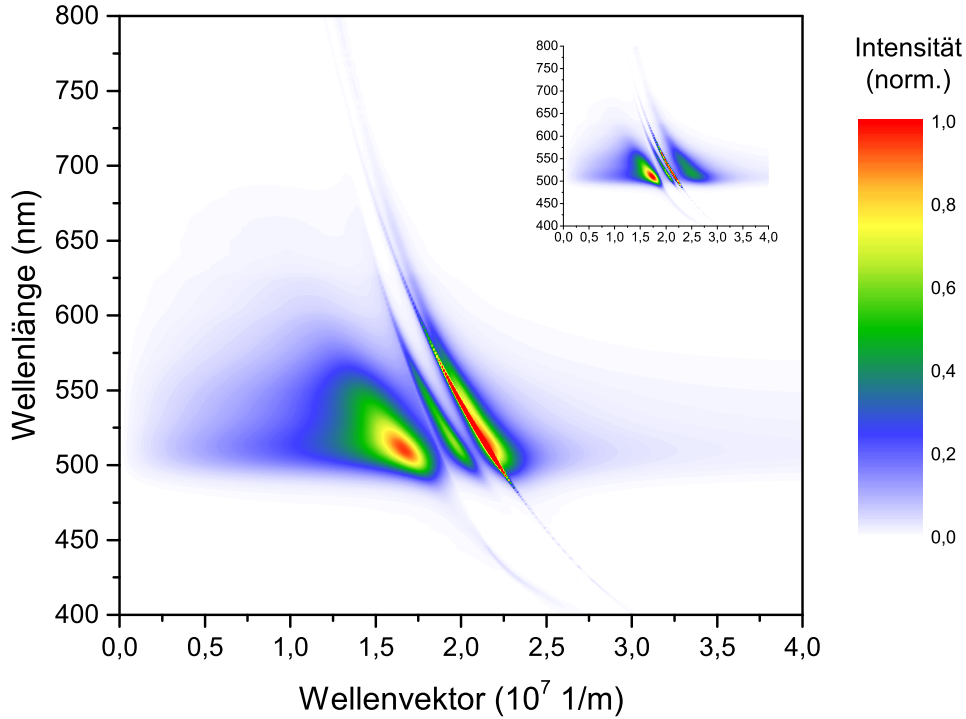


Abbildung 5.6: Internes Energiespektrum mit einer im Brechungsindex um 0,3 erniedrigten Alq_3 - und reiner NPB-Schicht des Schichtsystems von Abbildung 5.1, normiert auf interne Emission der Referenz; Inlay: internes Emissionsspektrum der Referenz (Abbildung 5.2)

Änderung des Oberflächenplasmons erkennbar. Dieses ist zu kleineren Wellenvektoren verschoben, so dass bereits eine Überlagerung mit einer Wellenleitermode stattfindet, so dass eine Trennung der Intensität und damit der Anteile von Wellenleitermode und Oberflächenplasmon aus dieser Darstellung heraus nicht möglich. Des weiteren hat sich auch die Form des Oberflächenplasmons geändert: in der Referenz ist ein deutlicher Ausläufer zu höheren Wellenvektoren erkennbar, welcher hier beim Schichtsystem mit modifizierter Alq_3 -Schicht deutlich verkürzt ist bzw. schneller abfällt. Hierdurch wird deutlich, dass diese Modifikation der Alq_3 -Schicht sich ähnlich wie die Modifikation der NPB-Schicht auf die Substratmode auswirkt. Zusätzlich ist hier die Wellenleitermode bei niedrigen Wellenleitermoden verbreitert und in der Intensität gesteigert. Aufgrund der Nähe zur Organik-Metall-Grenzfläche wird auch die Lage des Oberflächenplasmons zu niedrigeren Wellenvektoren (und somit etwas leichter Auskopplung) verschoben, was auch zu einer schwächeren Energieeinkopplung bei höheren Wellenvektoren führt.

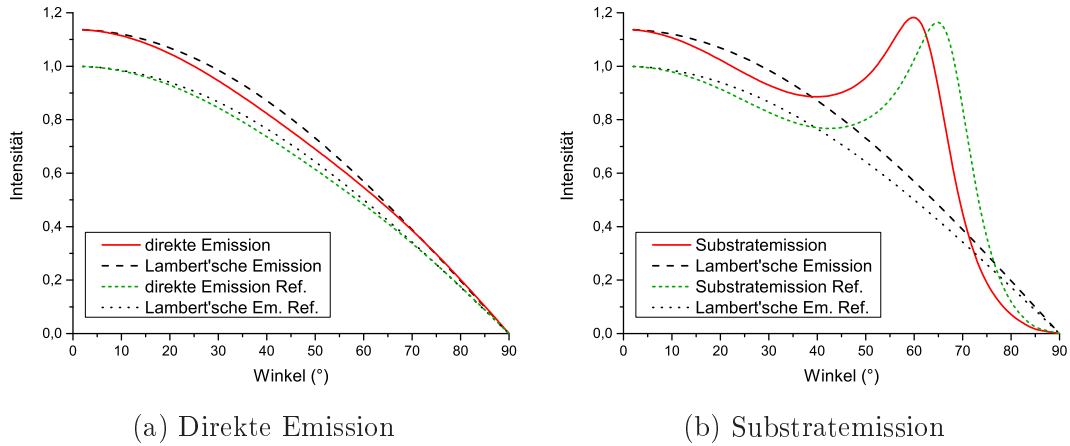


Abbildung 5.7: Direkte Emission und Substratmission des Schichtsystems von Abbildung 5.1 mit modifizierter Alq_3 - und reiner NPB-Schicht im Vergleich zur Referenz bei 512 nm Wellenlänge

In Abbildung 5.7 ist bei der Wellenlänge von 512 nm der winkelabhängige Verlauf der direkten Emission und der Substratmission des Schichtsystems von Abbildung 5.1 mit im Brechungsindex um 0,3 verminderten Alq_3 - und reiner NPB-Schicht im Vergleich zur Referenz (Abbildung 5.3) dargestellt.

In Abbildung 5.7a ist bereits eine Steigerung der direkten Emission von knapp 10 % gegenüber der Referenz über sämtliche Winkel erkennbar. Trotzdem ist die Emission auch weiterhin Lambert'sch, die Abweichung hiervon ist ähnlich der Referenz. Dadurch erklärt sich die Steigerung der Emission der in Abbildung 5.7b dargestellten Substratmission von knapp 10 % für kleine Winkel. Zusätzlich wird jedoch auch die Substratmode zu etwas kleineren Winkeln als bei der Referenz verschoben. Dies ist auf den erniedrigten Brechungsindex der Alq_3 -Schicht, welche, aufgrund des größeren Abstands zum Substrat, die Substratmode jedoch nicht so stark wie die Modifikation der NPB-Schicht beeinflusst, zurückzuführen. Die auch hier scheinbar widersprüchliche hohe Intensität der winkelaufgelösten Substratmode, die im Gegensatz zur geringeren Intensität im internen Energiespektrum von Abbildung 5.6 bei der Referenz steht, ist, wie beim Schichtsystem mit modifizierter NPB-Schicht, auf den kleineren Winkel der Substratmode zurückzuführen, wodurch auch der frühere Abfall der Substratmode gegenüber der Referenz erklärt wird. Da die Verschiebung der Substratmode nicht all zu sehr ausgeprägt ist, ist auch die Abnahme der Intensität gegenüber der Referenz bei hohen Winkeln nicht so stark ausgeprägt wie beim Schichtsystem mit modifizierter NPB-Schicht.

Der Purcell-Faktor ist mit 1,14 gegenüber der Referenz (1,38) deutlich gesunken, was auf die zwischen der stark reflektierenden Elektrode und der Emitter-schicht gelegenen im Brechungsindex erniedrigten Alq_3 -Schicht zurückzuführen ist, was zu einem Absinken des effektiven Brechungsindex des Oberflächenplasmons führt und dieses somit zu niedrigeren Wellenvektoren verschiebt und die Ankopplung verringert. Die Auskopplungseffizienz der direkten Emission ist, aufgrund des niedrigeren Brechungsindex der Alq_3 -Schicht, auf 22,2 % gestiegen, was gegenüber der Referenz (16,7 %) einer Steigerung um 33 % entspricht. Durch die leichte Verschiebung der Substratmode zu kleineren Winkeln gegenüber der Referenz bei ansonsten nahezu konstanter Änderung der Intensität über den Winkelbereich steigt der Anteil der Substratmode beim Schichtsystem mit dotierter Alq_3 -Schicht auf 39,2 % gegenüber der Referenz mit 35,4 %. Für die Gesamtemission ergibt sich mit 61,5 % gegenüber der Referenz (52,2 %) eine Steigerung von 18 %.

Es bleibt damit festzuhalten, dass durch die Verringerung des Brechungsindex der ETL die direkte Emission gesteigert wird, während die Substratmode bis auf eine nahezu konstante Intensitätssteigerung insbesondere für kleine Winkel nur geringfügig zu kleineren Wellenvektoren verschoben wird, wodurch die direkte Emission deutlich, die Substratmission jedoch nur geringfügig gesteigert wird. Zu beachten ist allerdings, dass durch den niedrigen Brechungsindex der ETL auch die Reflektivität, die hauptsächlich durch die Metallschichten entsteht, verändert wird, so dass der Purcell-Faktor deutlich abfällt. Dafür wird auch das Oberflächenplasmon zu niedrigeren Wellenvektoren verschoben, wodurch dieses prinzipiell leichter ausgekoppelt werden könnte. Da das Oberflächenplasmon als evaneszente Welle an die Metall-Organik-Grenzfläche gebunden ist, kann jedoch keinesfalls eine Auskopplung durch das Substrat (ausser bei extrem dünnen Schichtsystemen mit einer Gesamtschichtdicke von wenigen 10 nm) stattfinden, so dass eine Auskopplung durch die Metallschichten erfolgen müsste, wodurch sich, aufgrund der dafür notwendigen dünnen Metallschichten und damit einhergehend verminderten Reflektivität, eine Änderung des Emissionsspektrums ergeben würde. Als Ergebnis bleibt auch festzuhalten, dass die Kopplung an das Oberflächenplasmon verringert wird.

5.2.4 Modifikation ETL und HTL

Nachdem es unterschiedliche Auswirkungen bei der Modifikation der HTL und ETL gab, werden nun die Auswirkungen bei der Dotierung beider Schichten (HTL und ETL, bzw. NPB- und Alq₃-Schicht) untersucht. Dies ist vor allem auch für den elektrischen Betrieb relevant, da sich durch die Modifikation einer Schicht die auftretende veränderte Ladungsträgermobilität sowohl auf die Loch- als auch auf die Elektronen-leitenden Seite auswirkt, sodass eine Beibehaltung der Ladungsträgerbalance leichter möglich sein sollte, sofern das dotierende Material keine ladungsträgerabhängige Leitfähigkeit besitzt.

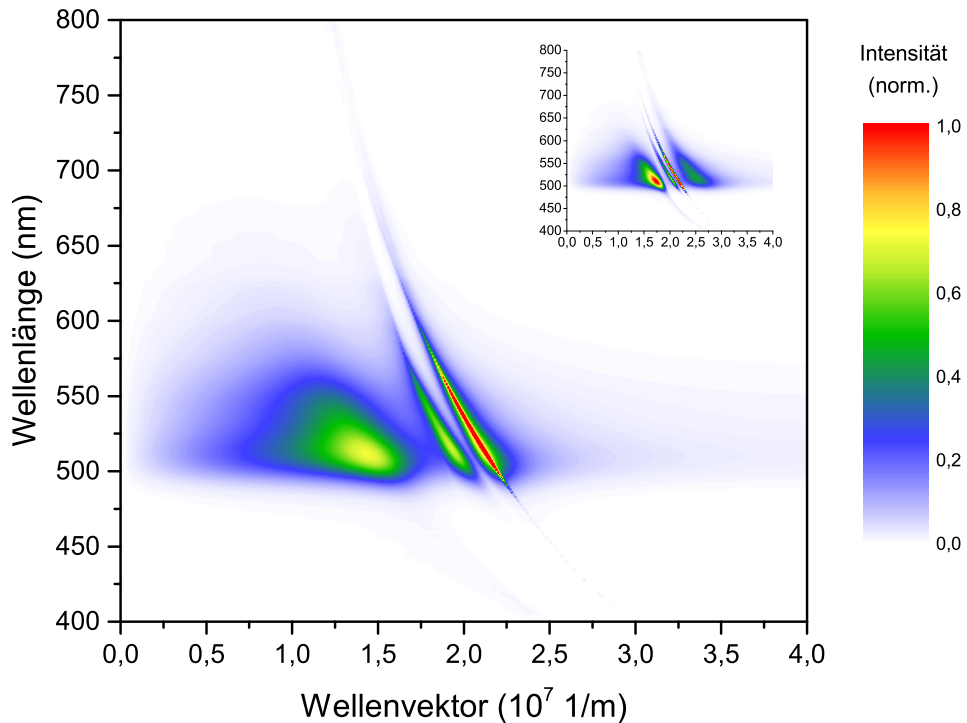


Abbildung 5.8: Internes Energiespektrum mit einer im Brechungsindex um 0,3 erniedrigten NPB- und Alq₃-Schicht des Schichtsystems von Abbildung 5.1, normiert auf interne Emission der Referenz; Inlay: internes Emissionsspektrum der Referenz (Abbildung 5.2)

In Abbildung 5.8 ist das interne Energiespektrum mit modifizierter NPB- und Alq₃-Schicht des Schichtsystems von Abbildung 5.1 dargestellt. Der Realteil des Brechungsindex der beiden Schichten wurde hierbei um 0,3 erniedrigt, der Imaginärteil (Absorptionskoeffizient) wurde nicht geändert.

Wie durch das Energiespektrum der einzeln modifizierten NPB- bzw. Alq₃-Schichten beim jeweiligen Schichtsystem bereits erwartet, hat die Substrat-

mode im Vergleich zur Referenz deutlich an Intensität abgenommen und das Oberflächenplasmon ist, im Vergleich zum modifizierten Alq_3 -Schichtsystem, zu noch niedrigeren Wellenvektoren verschoben, so dass dieses von einer Wellenleitermode geschnitten wird, und die Intensität fällt noch schneller bzw. stärker mit steigendem Wellenvektor ab. Damit lassen sich die bei der Modifikation der einzelnen NPB- bzw. Alq_3 -Schicht gewonnenen Erklärungen auf dieses Energiespektrum anwenden. Durch die zweifache Modifikation von Schichten sind die Effekte wie die Intensitätsabnahme der Substratmode entsprechend ausgeprägter.

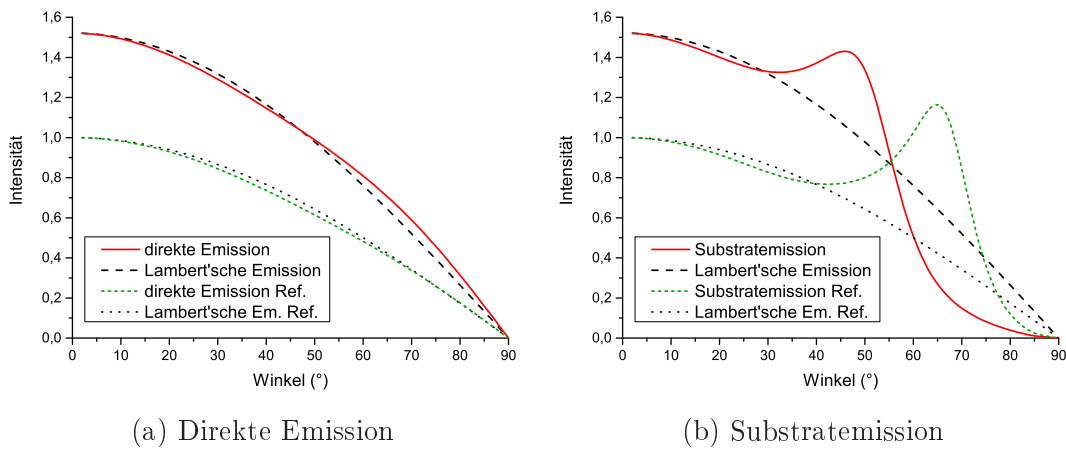


Abbildung 5.9: Direkte Emission und Substratmission des Schichtsystems von Abbildung 5.1 mit modifizierter NPB und Alq_3 -Schicht im Vergleich zur Referenz bei 512nm Wellenlänge

In Abbildung 5.9 ist bei der Wellenlänge von 512nm der winkelabhängige Verlauf der direkten Emission und der Substratmission des Schichtsystems von Abbildung 5.1 mit im Brechungsindex um 0,3 verminderten NPB- und Alq_3 -Schicht im Vergleich zur Referenz (Abbildung 5.3) dargestellt.

In Abbildung 5.9a ist bereits eine Steigerung der direkten Emission von über 40% gegenüber der Referenz über sämtliche Winkel erkennbar. Die Emission ist dabei auch weiterhin Lambert'sch, die Abweichung hiervon ist sogar deutlich geringer als bei der Referenz. Dadurch erklärt sich die Steigerung der Emission der in Abbildung 5.7b dargestellten Substratmission von knapp 40% für kleine Winkel.

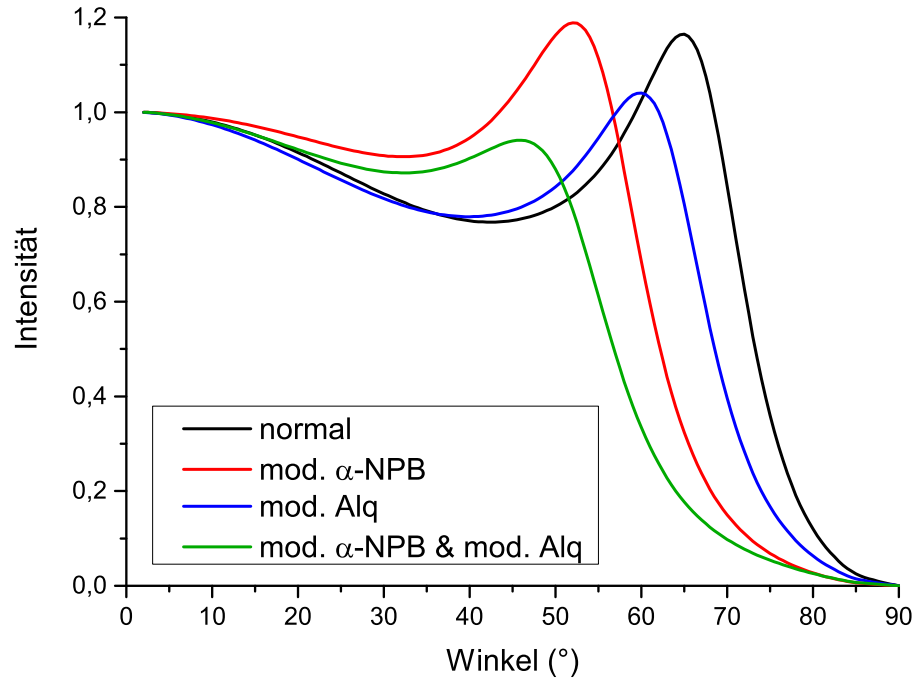


Abbildung 5.10: Substratmissionen der vorangegangenen Schichtsysteme von Abbildung 5.1 bei 512 nm Wellenlänge; die Substratmissionen wurden auf ihren jeweiligen Emissionswert bei 2° normiert

In Abbildung 5.10 ist deutlich zu sehen, dass die Substratmode sowohl deutlich gegenüber der Referenz als auch gegenüber den Schichtsystemen mit einzeln modifizierter Schicht zu kleineren Winkeln verschoben ist, was auf die gemeinsame Verschiebung durch die modifizierte NPB- und Alq₃-Schicht zurückzuführen ist. Des Weiteren ist diese allerdings auch sowohl gegenüber der Referenz als auch zu den Schichtsystemen mit einzeln modifizierter Schicht deutlich weniger scharf ausgeprägt, was auf die Verschiebung sehr nahe an die Totalreflektionsgrenze von Luft und Substrat und damit einer weniger starken Ausprägung als reine Substratmode zurückzuführen ist.

Der Purcell-Faktor ist mit 1,09 gegenüber der Referenz (1,38) deutlich gesunken, was bereits beim Schichtsystem mit modifizierter NPB-Schicht (1,14) auftrat und dort erklärt wurde.

Die Auskopplungseffizienz der direkten Emission ist, aufgrund des niedrigen Brechungsindex der NPB- und Alq₃-Schicht, auf 33,2 % gestiegen, was gegenüber der Referenz (16,7 %) einer Steigerung um 99 % entspricht. Trotz der deutlichen Verschiebung der Substratmode zu kleineren Winkeln und der erhöhten Intensität bis zum mittleren Winkelbereich gegenüber der Referenz sinkt der Anteil der Substratmode beim Schichtsystem mit dotierter NPB-

und Alq₃-Schicht aufgrund des früheren Abfalls geringfügig auf 34,2 % gegenüber der Referenz (35,4 %) ab. Für die Substratmission ergibt sich mit 67,4 % gegenüber der Referenz (52,2 %) eine Steigerung von 29 %.

Es bleibt damit festzuhalten, dass durch die Verringerung des Brechungsindex der HTL und ETL die direkte Emission, wie zu erwarten, deutlich gesteigert wird, während die Substratmode zu kleineren Wellenvektoren verschoben wird und bei der winkelabhängigen Auskopplung nahezu keine Änderung der Intensität zeigt. Aufgrund der Verschiebung sehr nahe zur Totalreflektionsgrenze zwischen Luft und Substrat ist eine deutlich weniger scharf ausgeprägte Emissionsspitze der Substratmode vorhanden. Die Wellenleitermoden zeigen die bei der Modifikation der Einzelschichten bereits erklärte Verbreiterung bzw. erhöhte Energieeinkopplung. Das Oberflächenplasmon wandert zu noch kleineren Wellenvektoren als bei dem Schichtsystem mit modifizierter ETL, so dass auch der Intensitätsabfall des Oberflächenplasmons bei höheren Wellenvektoren deutlich stärker als beim Schichtsystem mit modifizierter ETL ausgeprägt ist. Die Auskopplung des Oberflächenplasmons ist, wie bei der Modifikation der ETL bereits beschrieben, nicht direkt möglich.

5.2.5 Modifikation EML

Neben der bereits untersuchten Modifikation der Transportschichten (HTL und ETL) ist natürlich auch eine Erniedrigung des Brechungsindex der Lichtemittierenden Schicht (EML) möglich, deren Auswirkungen nachfolgend untersucht wird.

In Abbildung 5.11 ist das interne Energiespektrum mit modifizierter CBP-Schicht des Schichtsystems von Abbildung 5.1 dargestellt. Der Realteil des Brechungsindex der Schichten wurde hierbei um 0,3 erniedrigt, der Imaginärteil (Absorptionskoeffizient) wurde nicht geändert.

Deutlich zu sehen ist gegenüber der Referenz die Abnahme der Intensität der Substratmode sowie die Verbreiterung und Intensitätszunahme des Oberflächenplasmons ohne erkennbare Änderung der Lage.

Aufgrund der Änderung der Effizienz wird an dieser Stelle auf die Gegenüberstellung der winkelabhängigen direkten Emission und Substratmission mit der Referenz verzichtet und direkt die Auskoppelleffizienz betrachtet. Der Purcell-Faktor hat sich mit 2,10 gegenüber der Referenz (1,38) extrem stark er-

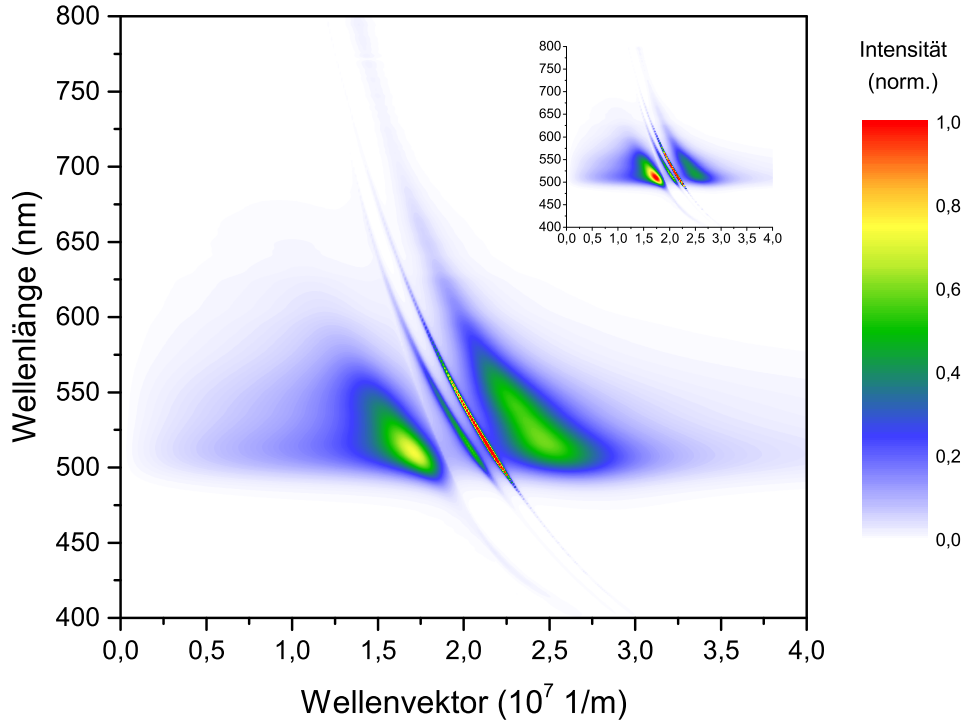


Abbildung 5.11: Internes Energiespektrum mit einer im Brechungsindex um 0,3 erniedrigten CBP-Schicht des Schichtsystems von Abbildung 5.1, normiert auf interne Emission der Referenz; Inlay: internes Emissionsspektrum der Referenz (Abbildung 5.2)

höht, was normalerweise ein wünschenswerter Effekt ist, da über die strahlende Zerfallsrate des Emitters bei unveränderter Auskoppel-effizienz die Lichtemission erhöht wird (siehe Abschnitt 2.7).

Allerdings sinkt die direkte Emission mit 13,8% gegenüber der Referenz (16,7%). Aufgrund der unveränderten Lage aber deutlich schwächerer Energie sinkt die Intensität der Substratmode auf 27,8% gegenüber der Referenz (35,4%) deutlich ab, so dass auch die Intensität der Substratmission mit 41,6% gegenüber der Referenz (52,2%) deutlich sinkt. Somit ist in sämtlichen „leicht“ zugänglichen Energiekanälen ein Rückgang der Intensität gegenüber der Referenz zu verzeichnen. Die Abnahme der direkten Emission und der Substratmission sowie der starke Anstieg der Intensität des Oberflächenplasmons ist darauf zurückzuführen, dass sich die Emitterschicht selber bereits in einer eigenen Kavität befindet, da der Brechungsindex deutlich niedriger als die der angrenzenden Schichten ist. Somit wird auch die Nahfeldkopplung an das evaneszente Feld des Oberflächenplasmons stark begünstigt.

Es bleibt damit festzuhalten, dass durch die Verringerung des Brechungsindexes der EML eine Abnahme nahezu sämtlicher Energiekanäle zu verzeichnen ist und dafür eine starke Kopplung an das Oberflächenplasmon stattfindet, was auch einen extrem hohen Purcell-Faktor verursacht.

5.2.6 Modifikation HTL und EML und ETL

Trotz der bereits gezeigten Abnahme der Intensität der direkten Emission und Substratmode bei ausschliesslicher Modifikation der EML soll nun die Modifikation aller organischen Schichten (HTL und EML und ETL) betrachtet werden, da es sich hierbei um ein Schichtsystem mit durchgehend niedrigem Brechungsindex handelt. Wie in Abschnitt 5.2.1 bereits erwähnt, wurde auch die BCP-Schicht im Brechungsindex analog zu den anderen Schichten mit abgesenkt; im Folgenden wird nicht mehr explizit darauf hingewiesen.

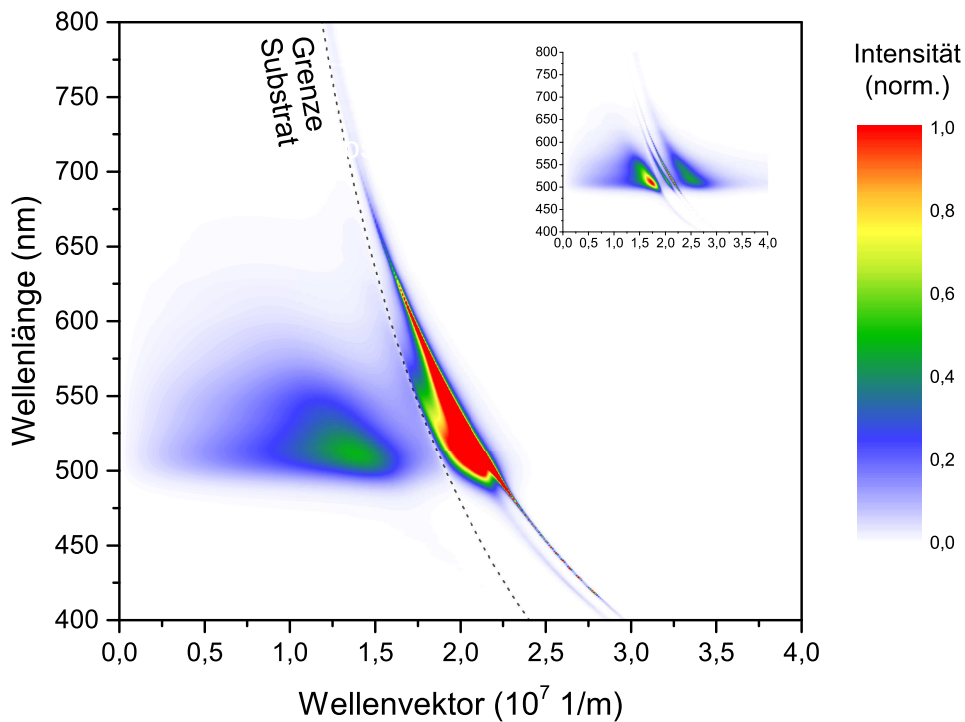


Abbildung 5.12: Internes Energiespektrum mit im Brechungsindex um 0,3 erniedrigter NPB-, CBP- und Alq₃-Schicht des Schichtsystems von Abbildung 5.1, normiert auf interne Emission der Referenz; zusätzlich ist die Grenze zwischen Substrat Wellenleitung eingezeichnet; Inlay: internes Emissionsspektrum der Referenz (Abbildung 5.2)

In Abbildung 5.12 ist das interne Energiespektrum mit modifizierter NPB, CBP- und Alq₃-Schicht des Schichtsystems von Abbildung 5.1 dargestellt. Der Realteil des Brechungsindex der Schichten wurde hierbei um 0,3 erniedrigt, der Imaginärteil (Absorptionskoeffizient) wurde nicht geändert.

Deutlich zu sehen ist gegenüber der Referenz die sehr starke Abnahme der Intensität der Substatmode. Des Weiteren nimmt die Intensität beider Wellenleitermoden sehr stark zu. Das Oberflächenplasmon wandert zu sehr kleinen Wellenvektoren und fällt extrem schnell in der Intensität in Richtung höherer Wellenvektoren ab, so dass eine sehr starke Überlagerung mit der Wellenleitermode bei höheren Wellenvektoren stattfindet.

Aufgrund der Änderung der Effizienz wird an dieser Stelle auf die Gegenüberstellung der winkelabhängigen direkten Emission und Substratmission mit der Referenz verzichtet und direkt die Auskoppelleffizienz betrachtet. Der Purcell-Faktor hat sich mit 1,54 gegenüber der Referenz (1,38) leicht erhöht.

Die direkte Emission erhöht sich mit 28,3 % gegenüber der Referenz (16,7 %) um 69 %. Die Substratmode sinkt deutlich in der Intensität ab, dafür liegt sie bei bedeutend kleineren Wellenvektoren, wodurch die verbesserte Abstrahlcharakteristik die Intensitätsabnahme kompensiert, so dass der Bereich mit der Substratmode mit 30,7 % gegenüber der Referenz (35,4 %) nicht ganz so gravierend absinkt. Die Substratmission steigt mit 59,0 % gegenüber der Referenz (52,2 %) um 13 % leicht an.

Das Oberflächenplasmon wird so stark zu niedrigeren Wellenvektoren verschoben, dass dessen Intensitätsspektrum mit denen der Wellenleitermoden überlagert; die Wellenleitermoden sind daher kaum noch erkennbar, nehmen aber in der Intensität deutlich zu.

Es bleibt damit festzuhalten, dass durch die Verringerung des Brechungsindex der organischen Schichten (HTL und EML und ETL) eine deutliche Steigerung der direkten Emission möglich ist, die allerdings geringer ausfällt als bei der gemeinsamen Dotierung der HTL und ETL. Aufgrund des sehr niedrigen Brechungsindex wird das Oberflächenplasmon in den Wellenvektorenbereich der Wellenleitermoden verschoben, so dass keine scharfe Differenzierung durch das Energiespektrum mehr möglich ist. Die Wellenleitermoden nehmen in der Intensität deutlich zu.

5.2.7 Zusammenfassung

Zusammengefasst bleibt festzuhalten, dass sowohl die Absenkung des Brechungsindexes sowohl der HTL als auch der ETL die direkte Emission deutlich erhöhen, allerdings keine Steigerung der Substratmission bewirken. Die im Brechungsindex erniedrigte EML bewirkt eine Abnahme der direkten Emission sowie der Substratmission, dafür wird die Kopplung an das Oberflächenplasmon verstärkt, was auch zu einem hohen Purcell-Faktor führt. Somit lässt sich die direkte Emission durch Reduzierung des Brechungsindexes der HTL und ETL deutlich steigern. Ferner findet auch eine Intensitäts- bzw. Lageänderung der Wellenleitermoden und/oder des Oberflächenplasmons statt. Da diese Energiekanäle jedoch üblicherweise nicht die vorrangigen Auskopplungskanäle darstellen, wird an dieser Stelle nicht näher darauf eingegangen. Bei Auskopplung von gefangenen Moden ist jedoch eine zusätzliche Steigerung der Auskoppleffizienz durch Änderung des Brechungsindexes von Schichten prinzipiell möglich.

5.3 Experimentelle Ergebnisse

Wie bereits mittels Simulationen gezeigt, kann durch die Erniedrigung des Brechungsindexes der HTL und/oder ETL die direkte Emission gesteigert werden, wobei die Substratmission kaum verändert wird. Daher wird im Folgenden die direkte Emission des Schichtsystems von Abbildung 5.1 mit im Brechungsindex erniedrigter HTL und ETL experimentell untersucht.

5.3.1 Niedrig-brechendes Dotiermolekül

Zur Absenkung des Brechungsindexes wurde Perfluortetracosan (PFTC) (Strukturformel siehe Abbildung 5.13) verwendet, welches einen niedrigen Brechungsindex besitzt und durch Dotierung in die organische Schicht deren Brechungsindex senken sollte. Aufgrund der hohen Anregungsenergie von 8,05 eV [98] handelt es sich hierbei um ein elektrisch isolierendes Material.

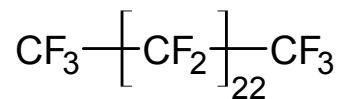


Abbildung 5.13: Strukturformel von Perfluortetracosan (PFTC)

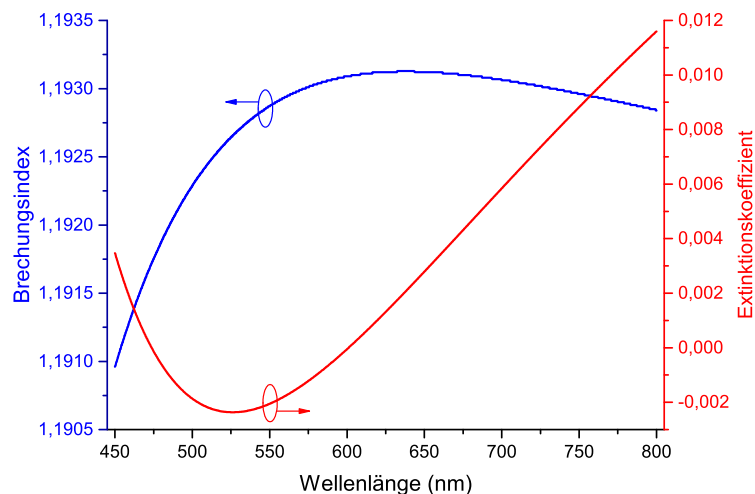


Abbildung 5.14: Mittels Ellipsometrie bestimmter Brechungsindex von PFTC¹

Für PFTC wurde der Brechungsindex mittels Ellipsometrie an einem auf einem Si-Substrat hergestelltem Film bestimmt (Abbildung 5.14). Der Realwert scheint mit etwa 1,2 im Vergleich zu anderen Perfluorcarbonen (1,25–1,3) [99] etwas zu niedrig zu sein, zeigt jedoch die prinzipielle Verwendungsmöglichkeit als Molekül mit sehr kleinem Brechungsindex.

Bevor auf die damit hergestellten Proben und deren Ergebnisse eingegangen wird, soll an dieser Stelle auf relevante Eigenschaften im Umgang mit PFTC und dessen Verwendung hingewiesen werden.

Aus der Gruppe der Perfluorcarbone war PFTC bei Sigma Aldrich (und damit kommerziell erhältlich) das langkettigste Molekül, das somit auch die höchste Verdampfungstemperatur aufwies. Durch die im Vakuum bei etwa $4 \cdot 10^{-7}$ mbar sehr niedrige Verdampfungstemperatur von etwa 50 °C war eine gezielte Steuerung der Rate von PFTC nicht möglich. Statt dessen wurde das Material bis zu einer Rate von etwa 1 Å/s aufgeheizt und während des langsamen Abkühlens mit dem zu dotierenden Material ko-verdampft, während die Rate des Host-Materials an die des PFTCs angepasst wurde.

Aufgrund der schlechten Hafteigenschaften von PFTC am Schwingquarz sowie auf Glas- und Silizium-Substraten war keine Bestimmung der Schichtdicken mittels Profilometer möglich, so dass nur die bei der Bestimmung des Brechungsindex mittels Ellipsometrie sich ergebende Schichtdicke als Referenz verwendet wurde. Dadurch ist es nicht möglich, zuverlässige Angaben

¹der negative Imaginärteil des Brechungsindex ist auf das bei der Ellipsometrie verwendete Modell zurückzuführen

der Dotier-Konzentration von PFTC in den jeweiligen Medien zu bestimmen und beschränkt sich somit auf qualitative Aussagen. Insbesondere beim Aufdampfen von Metallschichten auf PFTC konnte eine direkte Änderung der Anhaftung und damit Abweichung der Schichtdicken beobachtet werden (auf PFTC-Schicht semitransparentes Metall, auf Glas: reflektierende / lichtundurchlässige Metallschicht). Somit ist eine größere Abweichung der Schichtdicke der mit PFTC dotierten sowie darüber liegenden Schichten möglich, so dass auf die Auswirkungen dieser Abweichung an gegebener Stelle eingegangen wird.

5.3.2 Herstellung niedrig-brechender Schichten

Um zu prüfen, ob die Verringerung des Brechungsindex von Schichten funktioniert, wurden CBP und Alq₃ als typische organische Schichten mit PFTC ko-verdampft und der Brechungsindex mittels Ellipsometrie bestimmt.

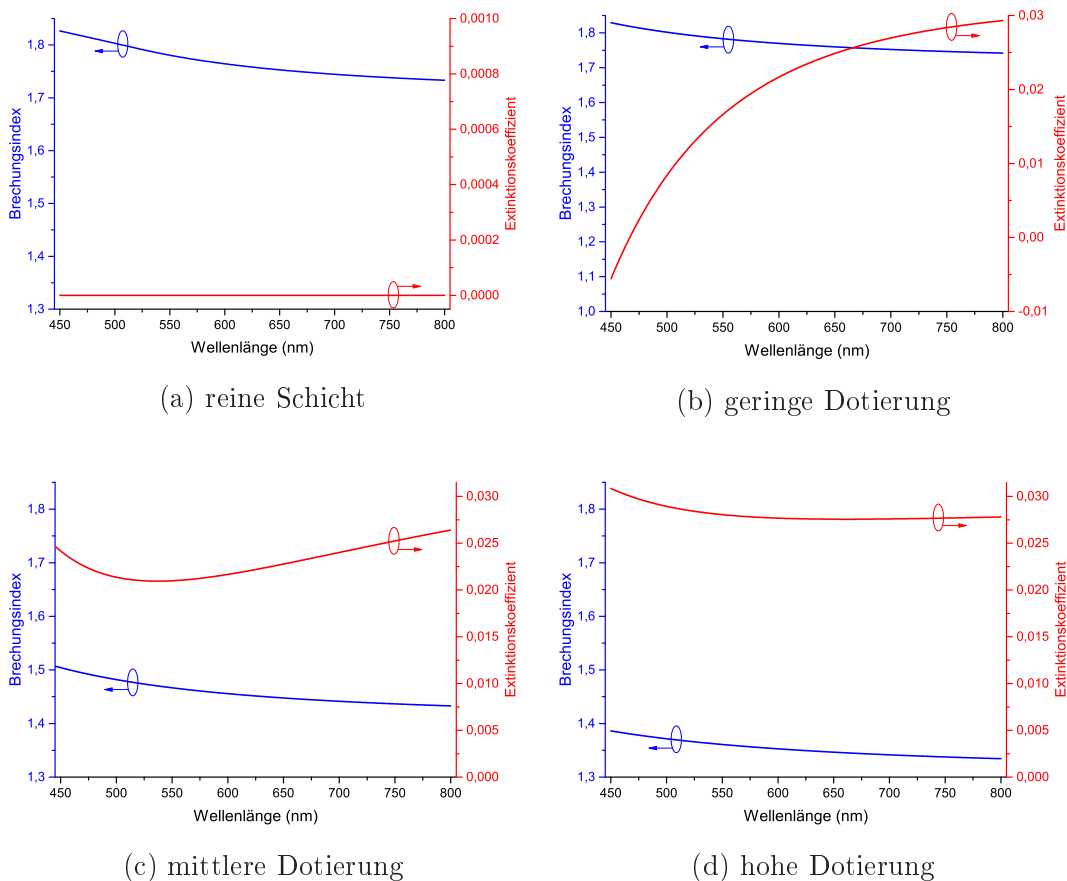


Abbildung 5.15: Brechungsindices von CBP-Schichten mit unterschiedlicher Dotier-Konzentration von PFTC

In Abbildung 5.15 sind die Brechungsindizes von CBP-Schichten mit unterschiedlicher Dotier-Konzentration von PFTC dargestellt. Das Absinken des Brechungsindex mit steigender Dotier-Konzentration (Abbildungen 5.15b bis 5.15d) gegenüber dem reinen Ausgangsmaterial (Abbildung 5.15a) ist klar erkennbar. Erwartungsgemäß steigt auch mit zunehmender Dotier-Konzentration der Absorptionskoeffizient der dotierten Schichten (Abbildungen 5.15c und 5.15d) und ähnelt im Verlauf auch der reinen PFTC-Schicht (Abbildung 5.14), allerdings übersteigt der bei den dotierten Schichten bestimmte Absorptionskoeffizient (mit nahezu absorptionsfreiem CBP und stark absorbierendem PFTC) den an der reinen PFTC-Schicht bestimmten Absorptionskoeffizienten. Aufgrund dessen ist das der Ellipsometrie zugrunde gelegte Cauchy-Modell wohl insbesondere zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten nicht geeignet bzw. fehlerbehaftet. Nichtsdestotrotz stimmt der Realteil des Brechungsindex mit der Erwartung überein, so dass von einer tatsächlichen Absenkung des Brechungsindex in Abhängigkeit der Dotier-Konzentration ausgegangen wird. Hierbei zeigte sich, dass der Realteil des Brechungsindex einer CBP-Schicht um etwa 0,45 abgesenkt werden konnte.

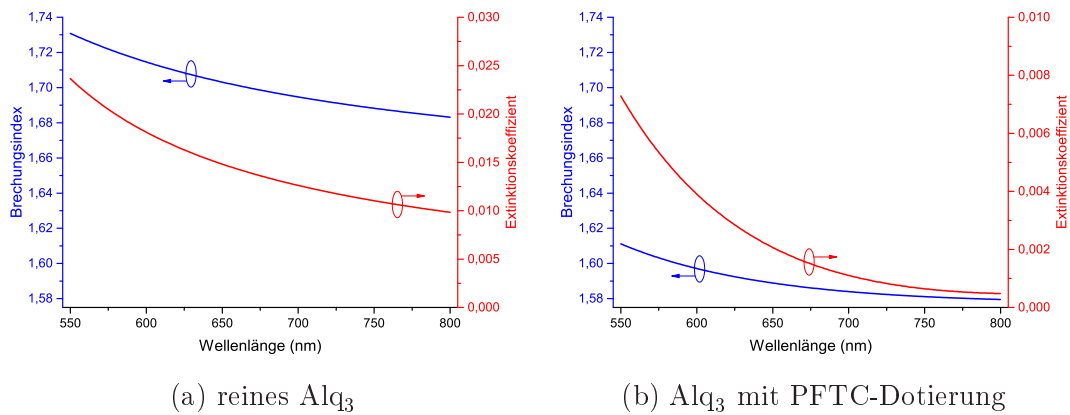


Abbildung 5.16: Brechungsindizes einer reinen bzw. mit PFTC dotierten Alq_3 -Schicht

In Abbildung 5.16 ist der Brechungsindex einer reinen bzw. mit PFTC dotierten Alq_3 -Schicht dargestellt. Der Brechungsindex wurde durch die Dotierung mit einer Änderung des Brechungsindex von etwa 1,2 (Abbildung 5.16b vs. Abbildung 5.16a) nicht so stark abgesenkt wie bei der CBP-Schicht, was auf eine verringerte PFTC-Konzentration zurückzuführen ist. Dafür konnte auch hier nachgewiesen werden, dass der Brechungsindex gesenkt werden kann.

5.3.3 Untersuchungsmethode von OLEDs mit niedrig-brechender Schicht

Nachdem die Absenkung des Brechungsindex von organischen Schichten gezeigt wurde, sollen nun die OLEDs mit niedrig-brechenden organischen Schichten untersucht werden. Da sich, wie in Abschnitt 5.2 gezeigt, die direkte Emission durch niedrig-brechende Schichten deutlich erhöhen sollte, die Substratemission jedoch kaum verändert, wurden die OLEDs mit niedrig-brechender NPB- bzw. Alq₃-Schicht mittels Spannungs-Strom-Luminanz-(U-I-L-)Kennlinie im Vergleich zu einer identisch hergestellten Referenzprobe ohne niedrig-brechende Dotierung untersucht. Aufgrund der teilweise schnellen Degradation und der niedrigen Luminanz wurde keine Bestimmung der externen Quanteneffizienz mittels Ulbrichtkugel durchgeführt.

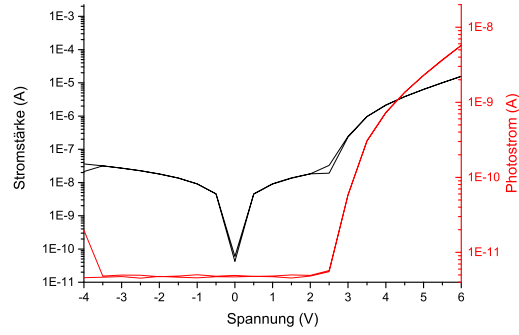
5.3.4 Ergebnisse der OLEDs mit niedrigbrechender Schicht

In Abbildung 5.17 ist die U-I-L-Kennlinie der Referenz-OLED (Abbildung 5.17a) sowie der durch OLEDs mit, durch Dotierung mit PFTC, im Brechungsindex gesenkten Alq₃- und/oder NPB-Schicht (Abbildungen 5.17b bis 5.17d) dargestellt.

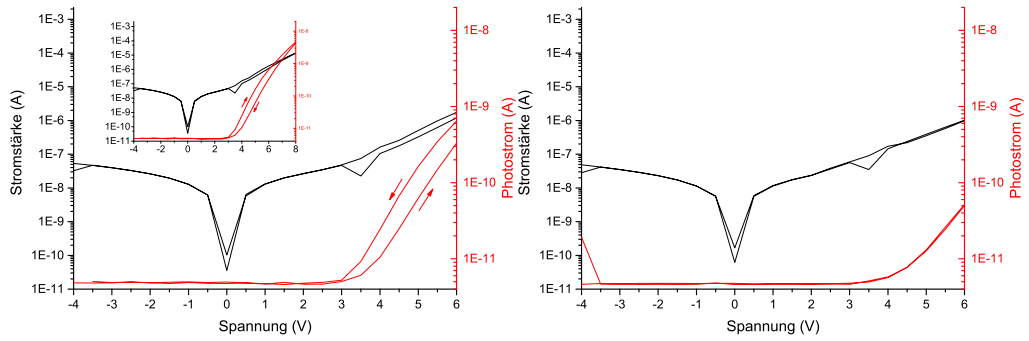
Die Referenz-OLED mit nicht-modifizierten Schichten zeigt hierbei einen klaren Beginn der Ladungsträger-Rekombination und dem Einsetzen der Elektrolumineszenz bei 2,5 V. Die OLEDs mit dotierten Transportschichten hingegen zeigen einen deutlichen bis gar keinen klaren Beginn (insbesondere bei der OLED mit modifizierter NPB-Schicht, Abbildung 5.17c) der Elektrolumineszenz. Die Einsatzspannung verschiebt sich auch zu etwas höherer Spannung von 3 V–5 V. Bei den OLEDs mit dotierter Alq₃-Schicht (Abbildungen 5.17b und 5.17d) ist ferner aufgrund der Hysterese im Photostrom eine Degradation während der Messung erkennbar.

Trotz der im Allgemeinen geringen Elektrolumineszenz der OLEDs mit dotierten Schichten soll darauf hingewiesen werden, dass bei der OLED mit dotierter Alq₃- und NPB-Schicht ein ähnlich hoher Photostrom wie bei der Referenz-OLED erzielt werden konnte. Dies fand zwar bei einer viel höheren Spannung und weitaus höherem Probenstrom statt, zeigt allerdings, dass eine genauso hohe Luminanz wie bei der Referenz erreicht werden kann.

Da der Photostrom proportional zur Anzahl der Photonen und der durch

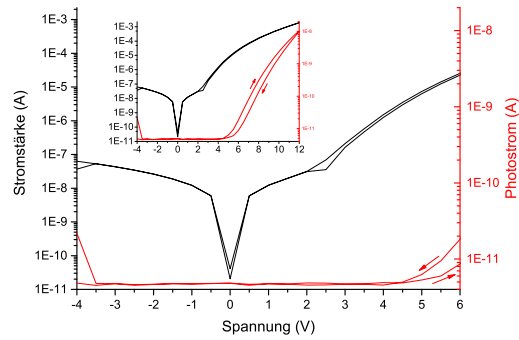


(a) undotierte OLED



(b) OLED mit dotierter Alq₃-Schicht

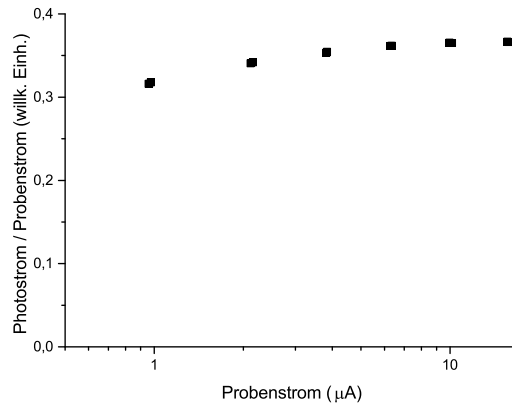
(c) OLED mit dotierter NPB-Schicht



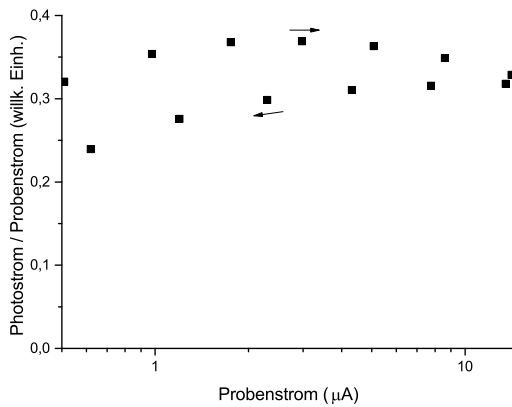
(d) OLED mit dotierter Alq₃- und NPB-Schicht

Abbildung 5.17: U-I-L-Kennlinien von OLEDs mit durch PFTC-Dotierung im Brechungsindex niedrig-brechenden Schichten

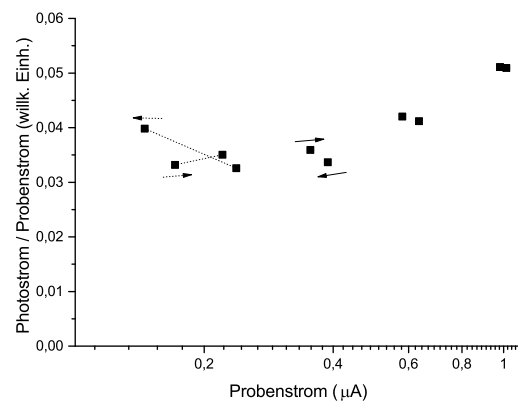
die Probe fließende Probenstrom proportional zur Anzahl der injizierten Ladungsträger ist, lässt sich über das Photostrom-zu-Stromstärke-Verhältnis ein Maß für die EQE definieren.



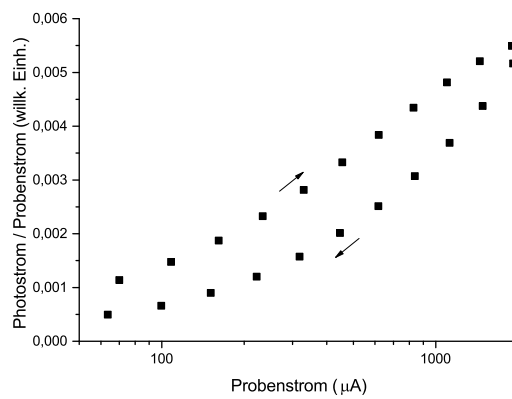
(a) undotierte OLED



(b) OLED mit dotierter Alq₃-Schicht



(c) OLED mit dotierter NPB-Schicht



(d) OLED mit dotierter Alq₃- und NPB-Schicht

Abbildung 5.18: EQE (Photostrom-zu-Probenstrom-Verhältnis) von OLEDs mit durch PFTC-Dotierung im Brechungsindex niedrig-brechenden Schichten

In Abbildung 5.18 ist das Photostrom-zu-Probenstrom-Verhältnis der Referenz-OLED (Abbildung 5.18a) sowie der durch OLEDs mit, durch Dotierung mit PFTC, im Brechungsindex gesenkten Alq_3 - und/oder NPB-Schicht (Abbildungen 5.18b bis 5.18d) dargestellt. Es zeigt sich, dass die Referenz-OLED die beste EQE besitzt. Lediglich die OLED mit modifizierter Alq_3 -Schicht kommt annähernd an die gleiche EQE heran, die OLEDs mit modifizierter NPB-Schicht (und modifizierter Alq_3 -Schicht) besitzen weitaus niedrigere EQE-Werte. Die Referenz zeigt auch bei höheren Probenströmen keine Änderung der EQE, so dass bei den OLEDs ein durch zu hohe Stromdichte induzierte Vernichtung von Ladungsträgerpaaren ausgeschlossen werden kann. Der Anstieg der EQE bei den OLEDs mit dotierter NPB-Schicht (Abbildungen 5.18c und 5.18d) mit zunehmender Probenstromstärke ist auf die dabei angelegte höhere Spannung und damit verbesserte Injektion von Ladungsträgern über eine elektrische Barriere zurückzuführen. Die EQE der OLED mit dotierter Alq_3 -Schicht (Abbildung 5.18b) liegt etwas unterhalb der EQE der Referenz (Abbildung 5.18a). Die externen Quanteneffizienzen der OLEDs mit dotierter NPB-Schicht (Abbildung 5.18c) bzw. zusätzlich dotierter Alq_3 -Schicht (Abbildung 5.18d) hingegen liegen um etwa 1 bzw. 2 Größenordnungen deutlich unterhalb der EQE der Referenz (Abbildung 5.18a), was ebenfalls auf die bereits erwähnte elektrische Barriere hindeutet. Eine Verbesserung der Leitfähigkeit durch zusätzliche Dotierung der im Brechungsindex erniedrigten Schichten sollte hierbei bessere und insbesondere deutlichere Ergebnisse bringen. Ein simultanes, kontrolliertes Aufdampfen von drei unterschiedlichen Schichten war allerdings zu diesem Zeitpunkt anlagentechnisch am Lehrstuhl nicht möglich.

Wie bereits beschrieben, ändert die Dotierung mit PFTC sehr stark die Hafteigenschaften der darauf aufgedampften (Metall-)Schichten, so dass bei den dotierten OLEDs, insbesondere mit dotierter ETL, von weitaus dünneren Metall-Schichten als angenommen auszugehen ist.

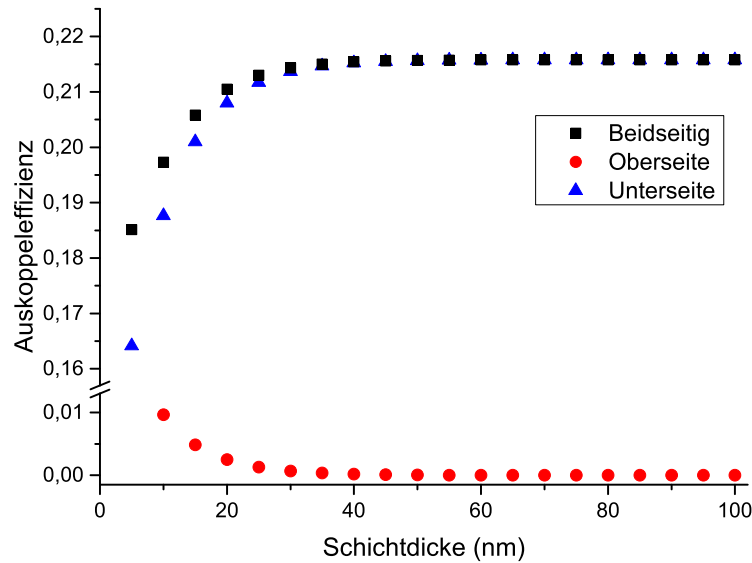


Abbildung 5.19: Simulierte Auskoppelleffizienz an Luft des Schichtsystems von Abbildung 5.1 mit im Brechungsindex um 0,3 erniedrigten Alq_3 -Schicht und 5 nm Ca bei verschiedenen Al-Schichtdicken

In Abbildung 5.19 ist die simulierte Auskoppelleffizienz mit dotierter und damit im Brechungsindex um 0,3 erniedrigten Alq_3 -Schicht und einer nur 5 nm dicken Ca-Schicht für verschiedene Al-Schichtdicken dargestellt. Da die Ca-Schicht standardmässig bereits sehr dünn ist und Ca, im Gegensatz zu Al, nur eine geringe Reflektivität besitzt, hat die Dicke der Ca-Schicht einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Reflektivität und wurde, um eine gewisse Abweichung zu berücksichtigen, hierfür auf 5 nm festgesetzt. Es zeigt sich, dass das Aluminium bis zu einer Abweichung von etwa 35 nm keinen Einfluss auf die Auskoppelleffizienz an Luft hat. Darunter wird Aluminium semi-transparent, so dass auch auf der Oberseite Emission an Luft stattfindet. Selbst für eine extrem dünne Al-Schichtdicke von 10 nm beträgt die Auskoppelleffizienz an der Unterseite etwa 18,8 % und weicht damit nur geringfügig von der bei 100 nm Schichtdicke erwarteten Auskoppelleffizienz von etwa 21,6 % ab. Damit kann, selbst bei größeren Abweichungen der Metall-Schichtdicke auf mit PFTC-dotierten Schichten der Einfluss auf die Auskoppelleffizienz eher vernachlässigt werden bzw. würde zu einer Abnahme der Auskoppelleffizienz führen.

Ferner ist aufgrund der sehr schlechten Leitfähigkeit der OLEDs insbesondere bei nur einer modifizierten Schicht von einer Verschiebung der Ladungsträgerbalance und der Emissionszone auszugehen. Mittels Impedanz-Spektroskopie konnten jedoch aufgrund der sehr schlechten Leitfähigkeit keine auswertbaren Ergebnisse über die Ladungsträgerbalance getroffen werden.

Ein weiterer Effekt, der die Lichtausbeute der dotierten OLEDs verringert, ist die durch die Schichten verursachte Absorption. Da den Ellipsometriedaten zufolge PFTC einen, im Gegensatz zu den verwendeten organischen Schichten, sehr viel höheren Absorptionskoeffizienten besitzt, ist eine durch die Dotierung mit PFTC verursachte weitaus höhere Absorption des Lichts und damit einer starken Minderung der Lichtausbeute und der EQE zu erwarten.

5.4 Zusammenfassung

Mittels Simulation konnte gezeigt werden, dass in OLEDs eine niedrig-brechende ETL oder HTL die Substratmission verschiebt, so dass die Auskoppelleffizienz an Luft erhöht wird, jedoch die gesamte durch das Substrat abgegebene Emission sich nur geringfügig ändert. Je nach dotierter Schicht gibt es des Weiteren auch Auswirkungen auf die Stärke der Wellenleitermoden sowie auf die Stärke und Lage des Oberflächenplasmons.

Im experimentellen Teil konnte gezeigt werden, dass der Brechungsindex von organischen Schichten durch die Dotierung mit dem niedrig-brechenden Molekül PFTC in Abhängigkeit der Dotierkonzentration verringert werden kann.

Die mit niedrig-brechenden Schichten hergestellten OLEDs wiesen jedoch eine sehr schlechte Leitfähigkeit auf, so dass die in der Simulation ermittelten Werte nicht nachgewiesen werden konnten. Trotzdem wurde, wenngleich bei weitaus höherer Spannung und extrem höherem Probenstrom, bei der OLED mit dotierter ETL und HTL eine ähnlich hohe Leuchtdichte wie bei der Referenz ohne dotierte Transportschichten erreicht.

Problematisch bleibt allerdings die durch hohe Stromstärken induzierte teilweise rasche Degradation der Proben, die eine ausführliche Analyse erschweren.

Kapitel 6

OLEDs mit Hochindex-Kristallisations-Auskopplungsschicht

Die zur Untersuchung des Streuverhaltens von BPhen an der Universität Augsburg prozessierten Proben wurden von Daniel Riedel [100] bei OSRAM OLED charakterisiert. Die Präparation und Messung der Proben von Abschnitt 6.4.5 wurden von André Walter [80] durchgeführt.

6.1 Grundlagen

6.1.1 Idee und Ansatz

Im Folgenden soll eine neue Methode zur Modenauskopplung ([101]) vorgestellt werden, die als Hochindex-Streuschicht bezeichnet wird. Hierbei wird eine zusätzliche Schicht auf die OLED aufgebracht. Um möglichst viele Moden in die zusätzliche Schicht einzukoppeln, sollte diese daher einen entsprechenden Brechungsindex aufweisen. Idealerweise lassen sich neben den Substratmoden auch Wellenleitermoden und, mit entsprechenden OLED-Schichten und hohem Brechungsindex der Zusatzschicht, sogar Oberflächenplasmonen in diese Schicht einkoppeln. Um eine Verbesserung der Abstrahlung zu bewirken, müssen nicht nur die Moden in die Schicht eingekoppelt werden, sondern diese auch möglichst vollständig an Luft abgestrahlt werden. Eine planare Schicht würde daher prinzipiell keine Änderung der Abstrahlung bewirken, da die Bedingungen der Totalreflektion der Moden an der Grenzfläche zwischen Hochindexschicht und Luft weiterhin das Verlassen der Moden an Luft verhindert und somit nur ein erweitertes Schichtsystem zur Folge hätte. Das Problem der Abstrahlung an

Luft ist zwar prinzipiell immer gegeben und wird durch verschiedene Methoden (z.B. Mikrolinsen, Gitterstrukturen, Dipolorientierung) behoben. In dem hier gezeigten Ansatz soll hingegen die Auskopplung von Moden an Luft, die in die Hochindex-Schicht eingekoppelt wurden, durch Streuung innerhalb der Schicht ermöglicht werden. Vereinfacht ausgedrückt: in eine zusätzlich aufgebrachte Schicht sollen die im OLED-Schichtsystem normalerweise gefangenen Moden einkoppeln und durch Streuung in dieser Schicht an Luft abstrahlen und somit ausgekoppelt werden. Hierbei sind allerdings einige dadurch auftretende Veränderungen zu beachten, die im Folgenden erklärt werden. Zum einen verändert das Aufbringen einer zusätzlichen Schicht die Reflektivität der entsprechenden Schichtseite und hat damit Einfluss auf die Kavität und verändert damit das Abstrahlverhalten. Durch die Streuung ist zum anderen die abgegebene Strahlung - im Gegensatz zu der im OLED-Schichtsystem auftretenden Strahlung - nicht mehr kohärent. Die Streuung ist üblicherweise richtungsunabhängig, so dass auch ein Teil der gestreuten Strahlung in das OLED-Schichtsystem zurückgekoppelt wird. Abzugrenzen ist damit diese Hochindex-Streuschicht von einer Anti-Reflektions-Schicht dadurch, dass der Brechungsindex möglichst hoch bzw. für die Einkopplung der Moden optimiert ist und zusätzlich eine Streuung stattfindet. Anti-Reflektions-Schicht(en) sind üblicherweise für bestimmte Wellenlängen bezüglich Brechungsindex und Schichtdicke optimierte Schichten, um z.B. die an der Substrat-Luft-Grenzfläche auftretende Reflexion durch die zusätzliche Schicht zu vermindern und damit eine höhere Transmission und somit eine Steigerung der direkten Emission zu erzielen.

Das Einbringen von gezielten Streuzentren in die Hochindex-Schicht ist zwar möglich [102–104], allerdings besitzen organische Schichten bereits einen geeigneten Brechungsindex, um Wellenleitermoden einzukoppeln und da manche organische Moleküle zur Selbst-Kristallisation neigen, ergeben sich hieraus bereits Störstellen und damit intrinsische Streumöglichkeiten. Die Aufbringung eines solchen organischen Moleküls auf OLED-Strukturen ist aufgrund des Aufbaus der OLED bereits gewährleistet. Im Folgenden wird das ausserhalb von OLED-Schichtsystem stark kristallisierende BPhen als selbst-kristallisierende Hochindex-Streuschicht verwendet.

6.1.2 Definition des Haze-Faktors

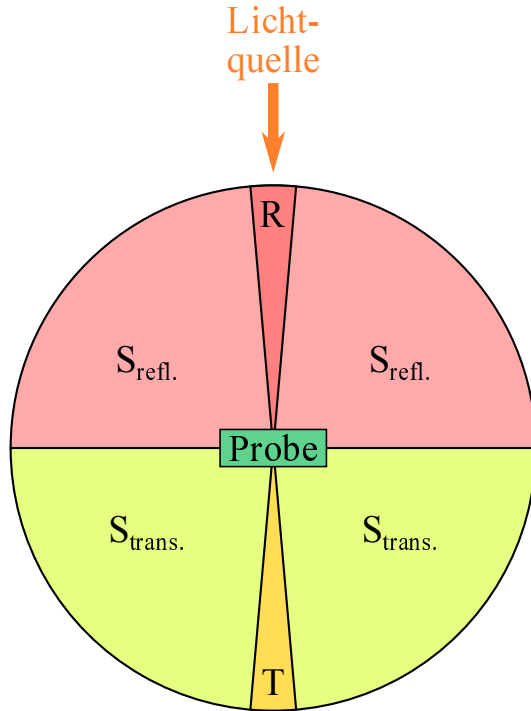


Abbildung 6.1: Intensitätsgrößen zur Bestimmung des Haze-Faktors; R: reflektierte Intensität; T: transmittierte Intensität; $S_{\text{refl.}}$: in den Halbraum der Reflektion gestreute Intensität (ohne reflektierte Intensität); $S_{\text{trans.}}$: in den Halbraum der Transmission gestreute Intensität (ohne transmittierte Intensität) [105]

Zur Charakterisierung des Streuvermögens dient der Haze-Faktor H , der mittels Abbildung 6.1 folgendermassen definiert ist [105]:

$$H = \frac{S_{\text{trans.}}}{S_{\text{trans.}} + T} \quad (6.1)$$

Hierbei wird die in den Halbraum der Reflektion gestreute Intensität nicht berücksichtigt. Für eine nicht-streuende Probe ergibt der Haze-Faktor 0, für eine optimal bzw. vollständig streuende Probe ergibt sich aufgrund der endlichen Apertur-Größe ein Grenzwert von 1.

6.2 Streuvermögen BPhen

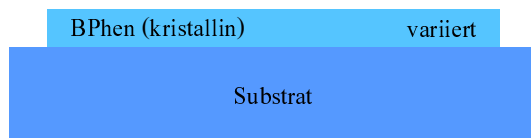


Abbildung 6.2: Schichtsystem zur Untersuchung des Haze-Faktors von kristallinem BPhen

Um die Streuwirkung von kristallinem BPhen zu untersuchen, wurde der Haze-Faktor für ein einfaches Schichtsystem (kristallisiertes BPhen auf Glas) bestimmt (siehe Abbildung 6.2).

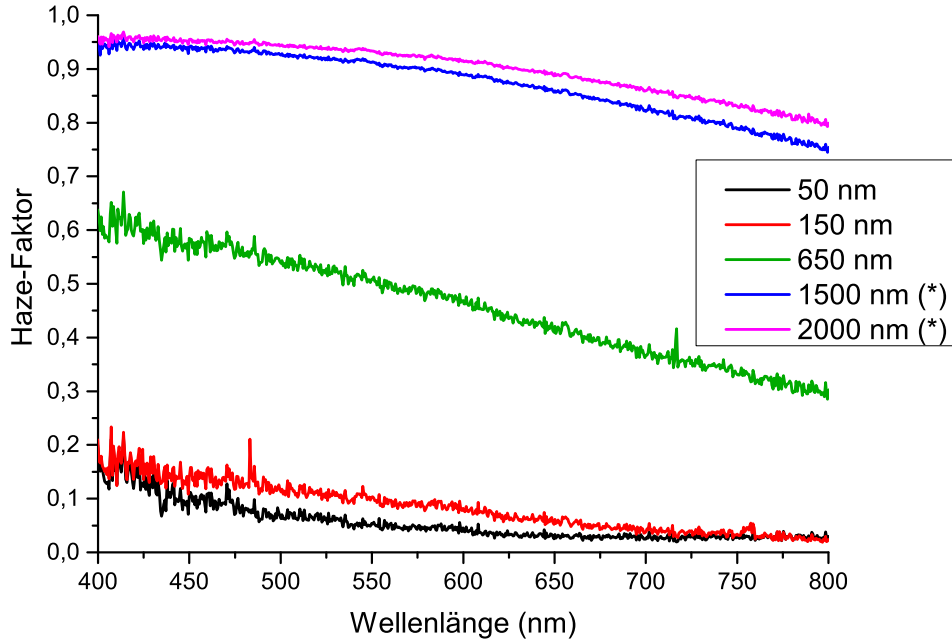


Abbildung 6.3: Haze-Faktor für verschiedenen Schichtdicken von kristallisiertem BPhen auf Glas; aufgrund der sehr großen Schichtdicke wurde die Prozessierung für die Proben mit (*) gekennzeichneten Proben geändert, so dass es sich bei diesen Werten um Schätzwerte handelt

In Abbildung 6.3 ist der Haze-Faktor für verschiedene Schichtdicken von selbst-kristallisiertem BPhen dargestellt. Die Schichten mit 50 nm und 150 nm weisen hierbei nur einen geringen Unterschied im Haze-Faktor auf, was darauf hindeutet, dass eine gewisse Mindest-Schichtdicke notwendig ist, um eine deutliche Streuung zu erzielen. Andererseits zeigen die Schichtdicken mit 1500 nm und 2000 nm, dass hier bereits die Obergrenze der Streuwirkung erreicht wurde und eine größere Schichtdicke höchstens eine geringe Steigerung des Haze-Faktors für höhere Wellenlängen bewirkt. Die 650 nm dicke Schicht hingegen liegt mittig zwischen den beiden extremen Haze-Faktoren (kaum Streuung bzw. maximale Streuung) und wird daher im Folgenden als Ausgangsschichtdicke verwendet. Bei allen Proben zeigt sich eine Verminderung des Haze-Faktors mit steigender Wellenlänge, was auf die Streuung zurückzuführen ist. Da diese nur leicht ausgeprägt ist, kann Rayleigh-Streuung ($\propto \frac{1}{\lambda^4}$) ausgeschlossen werden, so dass die Streuung durch Mie-Streuung bedingt ist und die Größe der Streupartikel L_{Streu} somit auf $L_{\text{Streu}} < \lambda$ bis $L_{\text{Streu}} \approx \lambda$ eingegrenzt werden kann [87].

Damit konnte nachgewiesen werden, dass das selbst-kristallisierende BPhen als Streuschicht geeignet ist.

6.3 Ergebnisse eigene OLEDs

6.3.1 Aufbau und Untersuchungsmethode

Um die Möglichkeit der Auskopplung von möglichst allen Moden (Substrat-, Wellenleitermoden und Oberflächenplasmon) nutzen zu können, wurde eine Prozessierung auf oberseitig emittierenden OLEDs angestrebt, da sich durch die notwendige (semi-)transparente Elektrode ein leichter Zugang zu allen Emissionskanälen ergibt. Eine reine Invertierung des Schichtsystems von unterseitig-emittierenden OLEDs ist aufgrund des vor allem im industriellen Maßstab eingesetzten Sputtern des ITOs und der dafür notwendigen Parameter nicht ohne Weiteres ohne Beschädigung von darunter liegenden organischen Schichten möglich.

Zur Prozessierung der an der Universität Augsburg hergestellten OLEDs wurde daher eine semi-transparente Metall-Elektrode verwendet und eine Abstrahlung an der Oberseite ermöglicht. Aufgrund der dafür notwendigen dünnen Schichten ist ein Mindestmass an Verkapselung der OLED, insbesondere der Referenz ohne zusätzliche (dicke) Auskoppelschicht, gewährleistet. Eine zusätzliche Verkapselung des gesamten Schichtsystems mit Glas hätte einen Spalt zwischen der Luft in der OLED und dem Verkapselungs-Glas zur Folge, wodurch ab etwa 42° Totalreflektion auftreten würde. Da dies eine erhebliche Beeinflussung der Winkel- und Integral-Messungen bewirken würde, wurden die an der Universität Augsburg hergestellten, oberseitig bzw. beidseitig emittierenden OLEDs ohne weitere Verkapselung gemessen. Um trotzdem Degradation zu vermeiden, wurde die Effizienzsteigerung bei den ausschliesslich oberseitig emittierenden OLEDs durch das Verhältnis des Photostroms, der in der geschlossenen U-I-L-Messbox mit einer über der Probe platzierten Photodiode (mit radiometrischem Filter) durch Photolumineszenz erzeugt wurde, und dem Probenstrom, der den Pixel durchfloss, bestimmt. Da es sich bei dem untersuchten Schichtsystem um einfarbige OLEDs handelt und eine spektrale Verschiebung für unterschiedliche Schichtdicken ausgeschlossen wurde (siehe Abschnitt 6.3.2), wurde daher für ein Schichtsystem ausschliesslich die Intensitätssteigerung gemessen und damit eine Vergleichbarkeit der Proben eines Schichtsystems gewährleistet. Aufgrund des stark streuenden Charakters der Streuschicht wird von einer Übertragbarkeit der unter 0° erhaltenen Ergebnisse auf die EQE und somit auf die gesamte OLED ausgegangen.

6.3.2 Beidseitig emittierende OLEDs

Im ersten Schritt wurden OLEDs auf Substraten mit vorstrukturiertem ITO prozessiert, so dass hierbei zu beachten ist, dass eine beidseitige Emission stattfindet.

BPhen (kristallin)	0 / 150 / 300 / 450 nm
Al	5 nm
Ca	10 nm
BPhen	60 nm
CBP:Irppy ₃ (6%)	10 nm
NPB	60 nm
PEDOT:PSS	45 nm
ITO	125 nm
Substrat	

Abbildung 6.4: Schichtsystem mit ober- und unterseitiger Emission zur Untersuchung der Auskopplung von verschiedenen BPhen-Streuschichtdicken; das Emissionsspektrum

Das zugehörige Schichtsystem ist in Abbildung 6.4 dargestellt. Hierbei ist zu beachten, dass nur die obere BPhen-Schicht aufgrund der fehlenden Einbettung ins Schichtsystem, im Gegensatz zur innerhalb des Schichtsystem befindlichen BPhen-Schicht, zur Kristallisation führt.

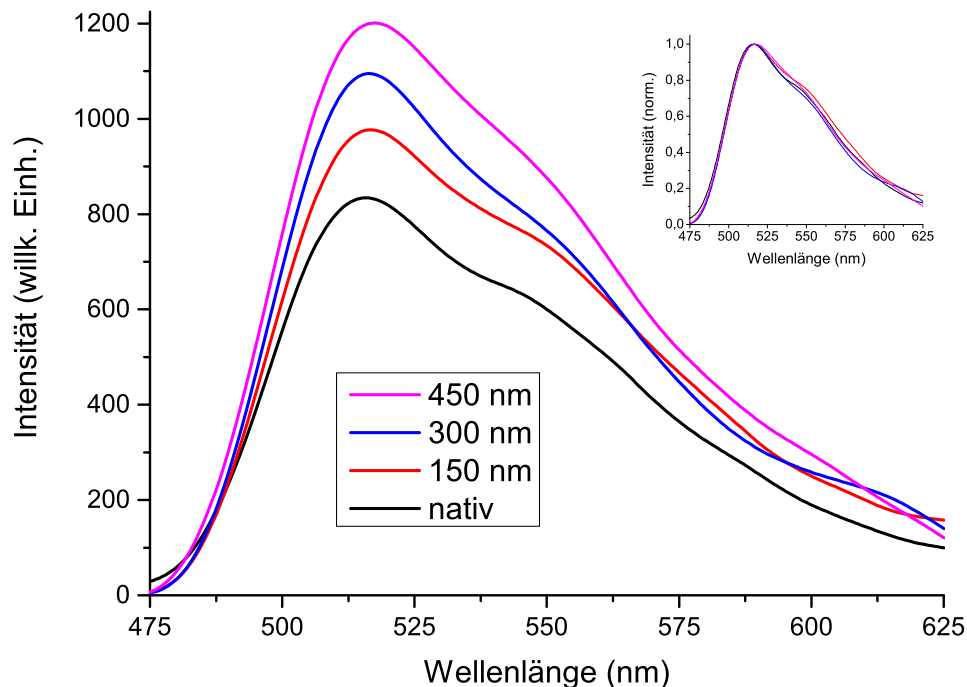


Abbildung 6.5: Integrale Intensität des Schichtsystems von Abbildung 6.4 für verschiedene BPhen-Schichtdicken nach vollständiger Kristallisation; Inlay: auf jeweiliges Maximum normierte Intensität

Die integral gemessene Leuchtintensität der Proben mit verschiedenen BPhen-Streu-Schichtdicken ist in Abbildung 6.5 dargestellt. Aufgrund des starken Rauschens sind die Kurven geglättet, die Messdaten und die verwendeten geglätteten Kurven sind in Anhang C.2 dargestellt.

Hierbei zeigt sich, dass durch die zusätzliche Hochindex-Streuschicht die Intensität mit zunehmender Schichtdicke gesteigert wird. Besonders hervorzuheben ist hierbei, dass dies unabhängig von der Wellenlänge stattfindet (siehe Abbildung 6.5, Inlay). Die Überschneidungen der geglätteten Kurven oberhalb von 550 nm sind auf das starke Rauschen der Messung zurückzuführen.

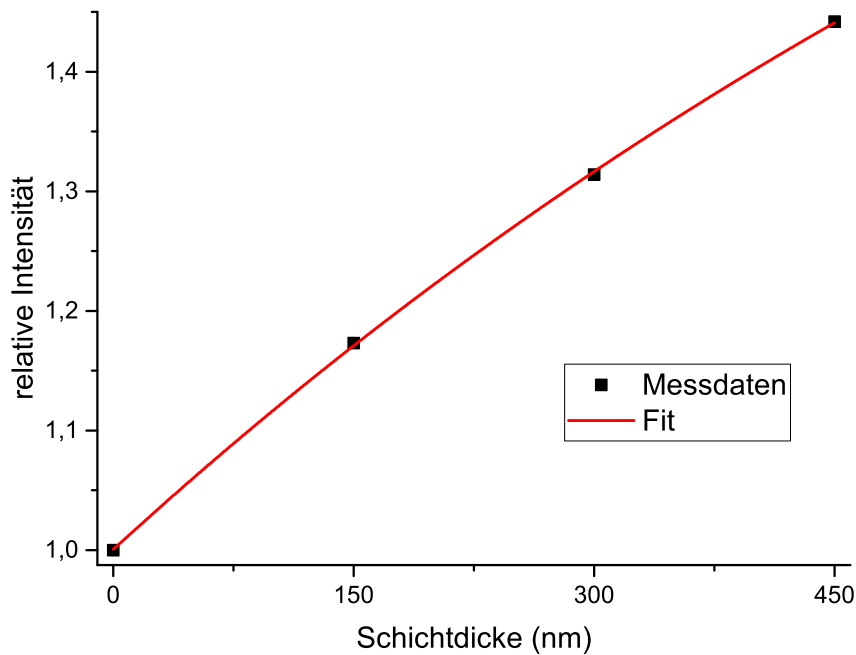


Abbildung 6.6: Relative Intensitäten bei 517 nm Wellenlänge für verschiedene BPhen-Streuschichtdicken und einer Anpassung gemäss Gleichung (6.2)

In Abbildung 6.6 ist die relative Intensität bezüglich der nativen Referenz im Maximum bei der Wellenlänge von 517 nm dargestellt. Die relative Intensität ist für 450 nm BPhen gegenüber der Referenz ohne BPhen um 44 % gesteigert, was bereits eine sehr deutliche Zunahme bedeutet. Um die Abhängigkeit der Intensität von der Schichtdicke zu bestimmen, wurde die folgende Funktion verwendet, um die Annahme zu erfüllen, dass die Intensität einen Maximalwert besitzt (Sättigung) und die Forderung der Abnahme der hinzugewonnene Intensität (= Intensitätsänderung) mit zunehmender Schichtdicke zu erfüllen. Des weiteren wird von einer proportionalen Zunahme der Intensitätsänderung mit der Schichtdicke ausgegangen, so dass sich mit der Schichtdicke d (in nm)

ergibt:

$$\text{relative EQE} = \text{relative EQE}_{\max} \cdot (1 - A \cdot \exp(-k \cdot d)) \quad (6.2)$$

Bei dieser Anpassungs-Funktion ist allerdings zu beachten, dass es bei extrem großen Schichtdicken zu Abweichungen gegenüber der realen Auskopp-
lung kommt, da die Absorption des BPhen nicht vollständig berücksichtigt wurde (laut Anpassung):

$$\lim_{d \rightarrow \infty} (\text{Gleichung (6.2)}) = \text{relative EQE}_{\max}.$$

In der Realität gilt für eine absorbierende Schicht dagegen:

$$\lim_{d \rightarrow \infty} (\text{Intensität durch Schicht}) = 0!$$

Da dies jedoch für noch weitaus dickere Streuschichten relevant werden könnte und auf die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse und verwendeten Schichtdicken keine merkliche Beeinflussung gezeigt hat, wird auf diesen Um-
stand nicht weiter eingegangen.

Im Fall von (Abbildung 6.6) ergibt sich:

$$\text{relative EQE} = 2,17 \cdot (1 - 0,539 \cdot \exp(-0,00105 \cdot d)) \quad (6.3)$$

Der Anpassung zufolge ist eine Steigerung bis zum 2,17-fachen möglich. Hier-
bei ist allerdings zu beachten, dass die Referenz-Probe, im Gegensatz zu den
mittels zusätzlicher Streuschicht gesteigerten Intensität, nicht über eine ge-
wisse Schutzschicht wie die anderen Proben verfügt und aufgrund der dünnen
Metall-Schicht am stärksten degradiert, so dass die Intensität der Referenz-
Probe eher einen zu kleinen Wert ergibt und die möglich Intensitätssteigerung
somit tendentiell überschätzt werden kann. Wie jedoch in Abbildung 6.22 und
Abbildung 6.26 gezeigt wird, ist dies ein durchaus realistischer Wert.

6.3.3 Oberseitig emittierende OLEDs

Zur weiteren Untersuchung wurden auch OLEDs hergestellt, die nahezu aus-
schliesslich oberseitig emittieren (Reflektivität Unterseite: 98 % [106]).

Das hierfür verwendete Schichtsystem ist in Abbildung 6.7 dargestellt. Auf-
grund der hohen Reflektivität wurde Silber als reflektierende Metall-Schicht
verwendet. Da dieses direkt auf Glas sehr rau aufwächst und dadurch häu-
fig Kurzschlüsse in der OLED verursacht, wurde PEDOT:PSS als Zwischen-
schicht verwendet. Dieses hat keine elektrische Relevanz und besitzt aufgrund
des Brechungsindex nahe am Substrat auch optisch kaum Auswirkung. Zu
beachten ist hierbei, dass die deutlich ausgeprägte Organik-Metall-Schicht auf

BPhen (kristallin)	0 / 200 / 400 / 600 nm
Al	8 nm
Ca	10 nm
BPhen	60 nm
CBP:Irppy ₃ (6%)	10 nm
NPB	60 nm
Ag	50 nm
PEDOT:PSS	45 nm
Substrat	

Abbildung 6.7: Schichtsystem mit oberseitiger Emission zur Untersuchung der Auskopplung von verschiedenen BPhen-Streuschichtdicken

der der Auskopplungsseite abgewandten Seite zur Ausbildung von Oberflächenplasmonen führt, welche allerdings aufgrund des zu großen Abstandes zur BPhen-Streuschicht an der Oberseite nicht ausgekoppelt werden können.

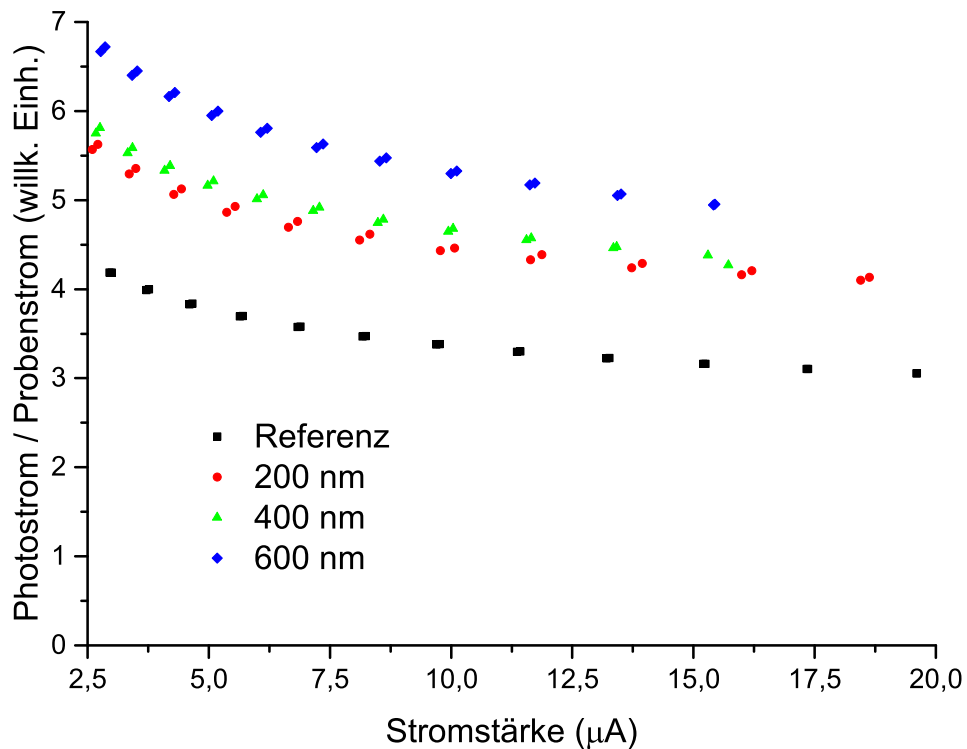


Abbildung 6.8: Photostrom- zu Probenstrom-Verhältnis, äquivalent zur EQE, gemessen unter 0° für die Referenzprobe (ohne BPhen) direkt nach der Herstellung sowie zum Zeitpunkt der Kristallisation der Proben mit unterschiedlich dicken BPhen-Schichtdicken

Das Photostrom- zu Probenstrom-Verhältnis ist äquivalent zur EQE und wurde durch die U-I-L-Kennlinie, welche unter 0° gemessen wurde, bestimmt und ist in Abbildung 6.8 dargestellt. Hierbei ist insbesondere zu beachten, dass die Referenzprobe zum Zeitpunkt der Herstellung eine weitaus höhere EQE be-

saß und im Laufe der Kristallisation der Proben mit Streuschicht degradierte. Insbesondere durch die fehlende zusätzliche Schicht auf der Oberseite unterliegt diese, im Gegensatz zu den anderen Proben mit Streuschicht, einer starken Anfälligkeit für Degradation. Daher ist die EQE der zum gleichen Zeitpunkt gemessenen Proben nach der Kristallisation für die Proben mit Streuschicht sehr stark erhöht. Zur besseren Vergleichbarkeit wird daher als Referenz die bei der Herstellung ermittelte EQE verwendet und die in den mit Streuschicht eventuell auch auftretende (leichte) Degradation nicht berücksichtigt.

Bei den Proben mit zusätzlicher Streuschicht ergibt sich eine deutliche Steigerung der Effizienz. Auffällig jedoch ist die Kurve mit der Schichtdicke von 400 nm. Aufgrund der deutlichen Zunahme der Effizienz bei den Proben mit 200 nm und 600 nm Streuschicht und vergleichsweise sehr geringen Steigerung der Probe mit 400 nm Streuschicht gegenüber der Probe mit 200 nm Streuschicht wird eine zu geringe Effizienzsteigerung angenommen, welche auf eine (teilweise) Degradation der Probe zurückzuführen ist, welche z.B. durch unvollständiger Bedeckung mit der auch als Schutzschicht dienenden Streuschicht aufgrund einer verschobenen Schattenmaske bei der Bedampfung mit BPhen entstehen kann.

Bei 10 μ A ergibt sich für die Probe mit 200 nm Streuschichtdicke gegenüber der nicht-degradierten Referenz eine Steigerung von etwa 9 % (4,44 : 4,09) und für die Probe mit 600 nm Streuschichtdicke von etwa 30 % (5,32 : 4,09), wobei angenommen wird, dass sich die Effizienz mit dickeren Streuschichten weiter steigern lässt.

Zur näheren Betrachtung der Auskopplung soll im Folgenden die Simulation der Referenz näher betrachtet werden.

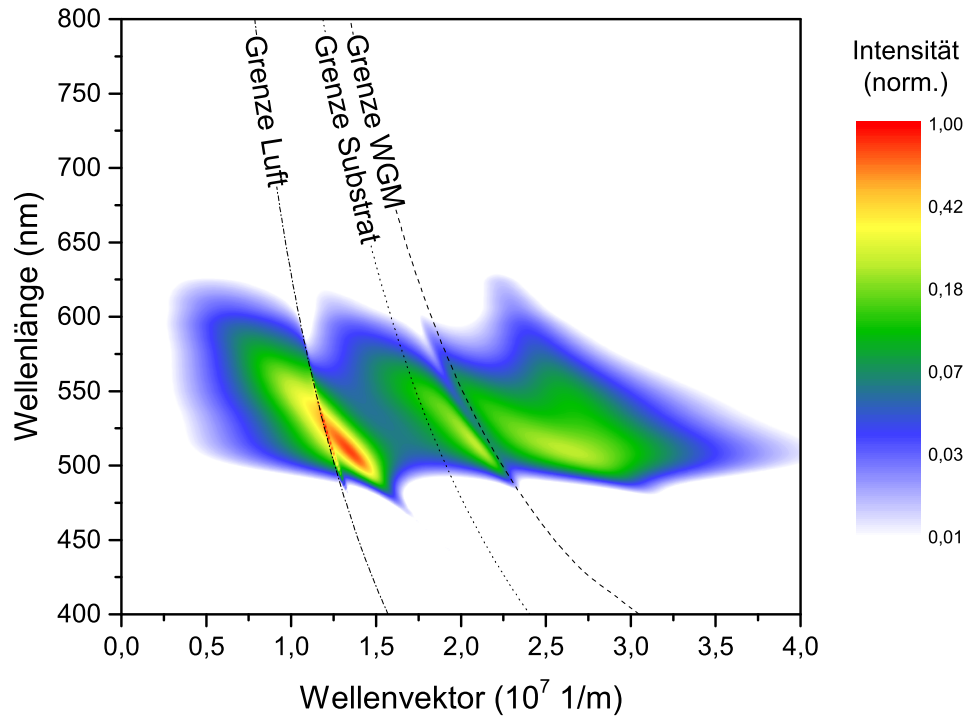


Abbildung 6.9: Internes Energiespektrum des Schichtsystems von Abbildung 6.7; zur Berechnung der Grenze Wellenleitung-Oberflächenplasmon wurden nur die bei der Referenz vorhandenen und zur Kavität wesentlich beitragenden Schichten (NPB, CBP und BPhen innerhalb des Schichtsystems) verwendet; die Substrat-Grenze ist nur für die (sehr geringe) Emission an der Unterseite relevant

In Abbildung 6.9 ist das interne Energiespektrum des Schichtsystems von Abbildung 6.7 dargestellt. Für die Grenze zwischen Wellenleitung und Oberflächenplasmon wurden nur die organischen Schichten innerhalb des Schichtsystems verwendet (NPB, CBP und BPhen innerhalb des Schichtsystems). Zum einen ist die PEDOT:PSS-Schicht aufgrund der dicken Silberschicht von der Kavität stark abgegrenzt und auch der Brechungsindex von PEDOT:PSS in der Nähe der Brechungsindex des Substrates (Bk7), so dass in guter Näherung die PEDOT:PSS-Schicht als zum Substrat zugehörig betrachtet werden kann. Zum anderen bewirkt die externe BPhen-Schicht aufgrund der, in die Berechnung der Wellenleitung-Oberflächenplasmonen-Grenze mit einbezogenen, organischen Schichten nur für dickere Schichten einen etwas signifikanteren Anteil. Da in diesem Fall jedoch zwei konkurrierende Oberflächenplasmonen (eines an der Grenzfläche zwischen (innerem) BPhen und Calcium und eines an der Grenzfläche zwischen (externem) BPhen und Aluminium) vorhanden

wären, müsste hierbei eine sehr differenzierte Trennung zwischen Wellenleitermoden und den beiden Oberflächenplasmonen vorgenommen werden [51].

Bei der Betrachtung der Moden ist hingegen insbesondere die Substratmode in diesem Schichtsystem genauer zu betrachten. Auf der Unterseite des Schichtsystems könnte, aufgrund der Totalreflektion an der Luft-Substrat-Grenzfläche eine Substratmode entstehen, allerdings ist die Silberschicht zu dick und daher intransparent (Transmittivität von 50 nm Silber $\leq 2\%$ bei 530 nm Wellenlänge [106]) als dass diese einen nennenswerten Einfluss auf das Gesamtsystem hat. Auf der Oberseite hingegen fehlt das Substrat, so dass hier die Wellenleitung unmittelbar an die direkte Emission anschliesst.

Wie in Abbildung 6.9 zu sehen ist, wird intern sehr viel Energie in den Kanal der direkten Emission abgegeben, allerdings sind auch Wellenleitermoden und Oberflächenplasmonen vorhanden. Aufgrund der Grenzflächen wären hier vier Oberflächenplasmonen zu erwarten: an der Oberseite das Oberflächenplasmon an der Luft-Aluminium/Calcium-Grenzfläche und an der Organik-Aluminium-Calcium-Grenzfläche sowie an der Unterseite das Oberflächenplasmon an der Organik-Silber-Grenzfläche und an der PEDOT-Silber-Grenzfläche. Das Oberflächenplasmon an der Luft-Aluminium/Calcium-Grenzfläche ist allerdings irrelevant, da dieses nicht an Luft abstrahlen kann und nur im Fall der Referenz mit Luft als abschliessendes Medium auftritt. Das Oberflächenplasmon an der PEDOT-Silber-Grenzfläche ist aufgrund der geringen Transparenz der dicken Silberschicht nur schwach ausgeprägt und kann daher vernachlässigt werden. Übrig bleiben somit die beiden Oberflächenplasmonen an den jeweiligen Organik-Metall-Grenzflächen, welche oberhalb der Wellenleitungs-Grenze in Abbildung 6.9 auftreten. Daneben treten, bei der Abstrahlung an der Oberseite, zwei Wellenleitermoden auf; eine bei höheren Wellenvektoren und eine, von der Abstrahlung an der Unterseite aus gesehen, im Substratmoden-Bereich.

Insgesamt zeigt sich, dass es einige Energiekanäle gibt, allerdings trägt die direkte Emission, von der Dipol-Abstrahlung aus betrachtet, einen deutlichen Anteil.

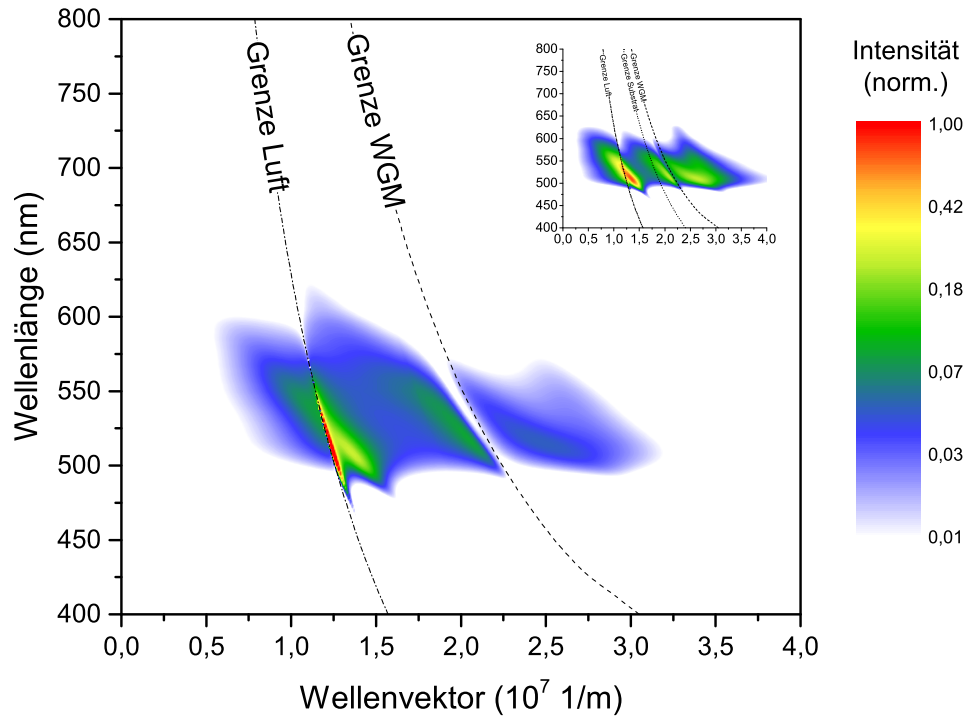


Abbildung 6.10: An der Oberseite vorhandenes Energiespektrum des Schichtsystems von Abbildung 6.7; zur Berechnung der Grenze Wellenleitung-Oberflächenplasmon wurden nur die elektrisch relevanten organischen Schichten verwendet; Inlay: internes Energiespektrum von Abbildung 6.9

Das an der Oberseite des Schichtsystems ankommende Energiespektrum ist in Abbildung 6.10 dargestellt. Gegenüber dem internen Energiespektrum sind weiterhin die direkte Emission, die beiden Wellenleitermoden und das an der Organik-Aluminium/Calcium-Grenzfläche befindliche Oberflächenplasmon vorhanden, wenngleich in der Intensität deutlich abgeschwächt. Das Oberflächenplasmon an der Organik-Silber-Grenzfläche ist nur noch als schwacher Ausläufer vorhanden. Zusätzlich kommt eine Mode knapp oberhalb der Luft-Grenze hinzu. Durch das p-polarisierte Energiespektrum von Abbildung 6.10 (siehe Anhang C.3) konnte diese als p-polarisiert identifiziert werden. Hierbei handelt es sich daher um das an der Luft-Aluminium/Calcium-Grenzfläche vorhandene Oberflächenplasmon, welches, durch die semi-transparenten Metallschichten, einen etwas höheren effektiven Brechungsindex als Luft hat. Da dieses zum Einen nur bei der Referenz ohne Streuschicht auftritt und zum Anderen (aufgrund der fehlenden Auskopplung) nicht an Luft abgestrahlt werden kann, ist dieses für die weitere Betrachtung nicht relevant. Der Grund für die Intensitätsabnahme gegenüber Abbildung 6.9 ist die Mikro-Kavität, die da-

zu führt, dass innerhalb der Metallschichten vom Dipol sehr viel Strahlung abgegeben wird, diese aber nur zu einem geringen Anteil die Metallschichten passieren kann.

Anhand dieser Überlegungen lässt sich der Ursprung der durch die an der Oberseite aufgebrauchte Hochindex-Streuschicht verursachte Intensitätssteigerung zurückschliessen:

- die vom Dipol abgestrahlte direkte Emission muss weiterhin durch die Metallschichten und kann zwar durch die Streuschicht sowohl ihr Abstrahlverhalten ändern als auch zu einer gefangenen Mode werden („ungünstiger“ Streuvektor, so dass diese einen in Luft nicht propagierenden Wellenvektor aufweist); diese Effekte führen allerdings eher zu einer Intensitätsminderung
- das Oberflächenplasmon an der Luft-Aluminium/Calcium-Grenzfläche ist bei den Streuproben nicht vorhanden; das evaneszente Feld des Oberflächenplasmon an der Organik-Aluminium/Calcium-Grenzfläche hingegen muss durch Metallschichten hindurch, wodurch dieses bereits deutlich abgeschwächt wird, so dass es in der Streuschicht selber eine sehr geringe Feldstärke besitzt; da sogar mit mehr als 200 nm Streuschichtdicke eine deutliche Steigerung erzielt werden kann, ist eine durch Streuung vom Oberflächenplasmonen erzielte Intensitätssteigerung zwar nicht auszuschliessen, diese ist allerdings auf wenige nm im Streufilm beschränkt und in der Wirkung somit eher vernachlässigbar
- die Wellenleitermoden hingegen sind, wie durch die Simulationen gezeigt wurde, sehr stark ausgeprägt und können durch den hohen Brechungsindex der Streuschicht in diese eindringen und durch Streuung erheblich zu der ausgekoppelten Intensität beitragen

Insgesamt wurde damit gezeigt, dass die bei den mit Hochindex-Streufilm prozessierten Proben die Wellenleitermoden in den Hochindex-Film eindringen und durch die Kristallisation gestreut werden, so dass sich deutliche Intensitätssteigerungen (44 % bei 450 nm Filmdicke für beidseitig emittierende OLEDs, 30 % bei 600 nm Filmdicke für oberseitig emittierende OLEDs) erzielen lassen und aus ermittelten Formeln eine weitere Steigerung möglich ist.

6.4 Ergebnisse der Anwendung auf industrielle OLEDs

6.4.1 Direkte Emission

Um die kommerzielle Realisierbarkeit und Auswirkungen der im Labor getesteten Hochindex-Kristallisations-Streuschicht auf industriell hergestellten OLEDs und die Effizienzsteigerung zu prüfen, wurde die Methode auf oberseitig mittierende Proben der Firma OSRAM¹ angewandt und untersucht.

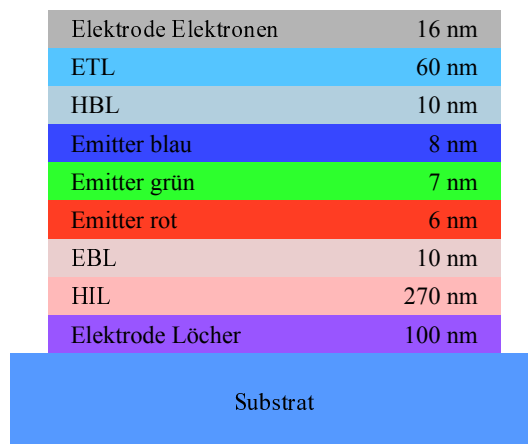


Abbildung 6.11: Schematisches Schichtsystem der oberseitig emittierenden, industriell prozessierten OLEDs der Firma OSRAM OLED²

In Abbildung 6.11 ist das Schichtsystem der oberseitig emittierenden, im industriellen Maßstab prozessierten OLEDs der Firma OSRAM OLED dargestellt.

Durch die Verwendung der drei Emissionsschichten in den Grundfarben rot, grün und blau handelt es sich hierbei um eine OLED, die weißes Licht abstrahlen soll.

¹OSRAM OLED GmbH, Leibnizstr. 4, 93055 Regensburg

²Aufgrund von Geheimhaltungsverpflichtungen ist hier nur das prinzipielle Schichtsystem dargestellt. Die verwendeten Proben enthält eine/enthalten Modifikation(en), die die zugrunde gelegten Überlegungen nicht betreffen und daher für die Analyse nicht berücksichtigt wurden. Eine Anregung oder Auskopplung von Oberflächenplasmonen an der Oberseite des Schichtsystems ist allerdings aufgrund der Modifikation(en) nicht möglich.

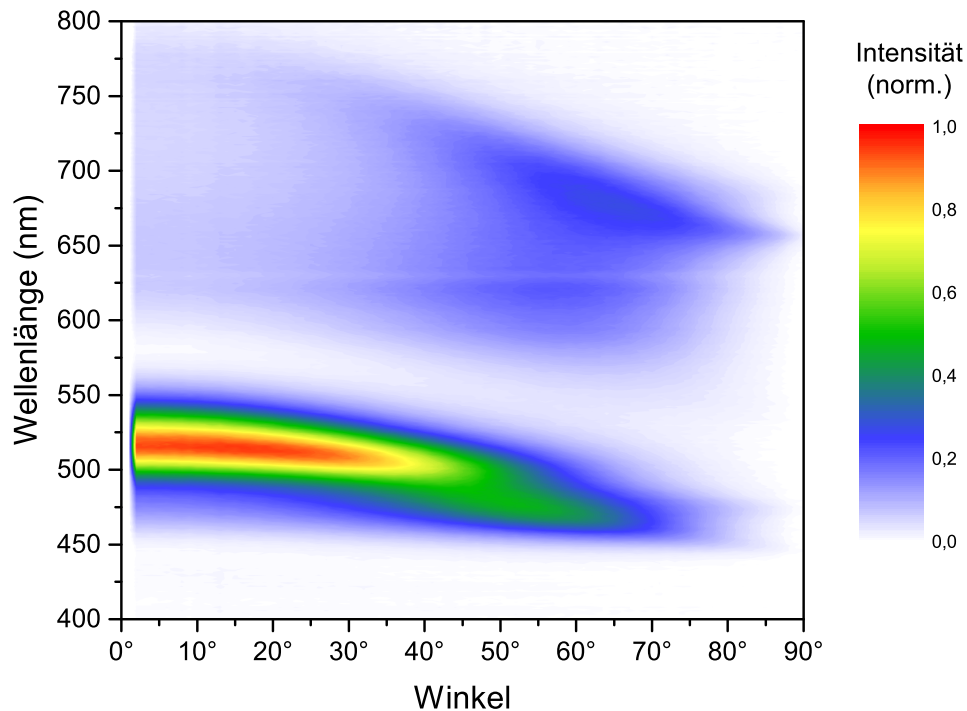


Abbildung 6.12: Winkelabhängiges Emissionsspektrum des Schichtsystems von Abbildung 6.11; der „Streifen“ bei 630 nm ist auf eine fehlerhafte Kalibration des Spektrometers an dieser Stelle zurückzuführen

Die winkelabhängige Abstrahlung einer nativen Probe ist in Abbildung 6.12 dargestellt. Deutlich zu sehen ist eine starke Emission bei kleinen Wellenlängen, welche bei etwa 517 nm liegt. Mit zunehmendem Winkel wird diese aufgrund der Lambert'schen Abstrahlcharakteristik schwächer.

Wie in Abbildung 6.13 dargestellt, findet allerdings auch eine leichte Verschiebung der Wellenlänge mit maximaler Emission von 2° mit 516 nm bis 35° mit 506 nm Wellenlänge statt. Für noch höhere Winkel findet eine sehr starke Verschiebung zu 475 nm Wellenlänge bei 55° statt. Damit bleibt bereits festzuhalten, dass aufgrund der Kavität eine starke Änderung der maximalen Emissions-Wellenlänge mit dem Winkel und damit eine deutliche Farbverschiebung auftritt.

Des weiteren tritt bei 65° um 675 nm eine deutliche, in Winkel und Wellenlänge stark ausgedehnte Emission auf, welche jedoch aufgrund des Verlaufes einer Mode ähnelt. Bei kleinen Winkeln tritt hier nur eine diffuse Emission auf, die auf eine geringe Streuung der Mode zurückgeführt wird. Daneben gibt es noch eine geringe Emission bei 58° und 628 nm Wellenlänge. Eine genauere Analyse der Moden folgt im nächsten Abschnitt.

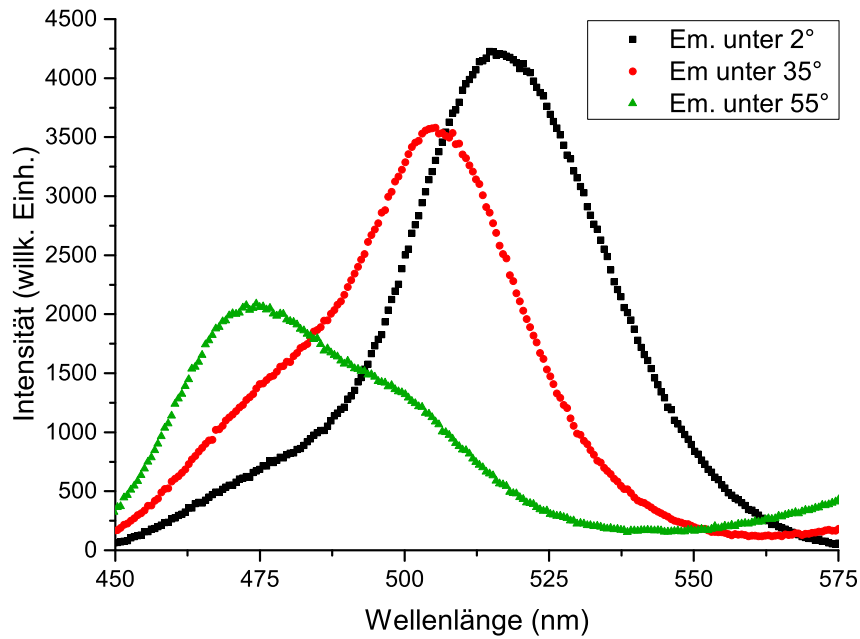


Abbildung 6.13: Emissionsspektrum der OSRAM-OLED unter verschiedenen Winkeln

Zunächst bleibt festzuhalten, dass die OLED über den Winkel eine sehr starke Farbverschiebung aufweist, welche durch die Kavität und (unbeabsichtigt) gestreute Moden verursacht wird.

6.4.2 Vergleich der Emission von Experiment und Simulation

Durch die experimentellen Daten und Simulation mit über alle Wellenlängen konstanter Emission wurde ein Spektrum bestimmt, so dass unter kleinen Winkeln das Experiment und die Simulation das gleiche Abstrahlungsspektrum aufweisen.

In Abbildung 6.14 ist das winkelabhängige experimentelle und das mittels Simulation unter Einbeziehung experimenteller Daten ermittelte Emissionsspektrum gegenübergestellt; die Bestimmung des zur Simulation verwendeten Emissionsspektrums ist in Anhang C.4 beschrieben. Die direkte Emissionen um 517nm Wellenlänge stimmen prinzipiell gut überein, insbesondere in der Simulation ist auch die im Experiment sehr deutliche Veränderung des Abstrahlverhaltens durch die Verschiebung der Wellenlänge mit maximaler Emission erkennbar. Abweichung gibt es hier jedoch bei höheren Winkel ab 40°, bei dem im Experiment eine zusätzliche Emission auftritt, die bei kleinen Winkeln

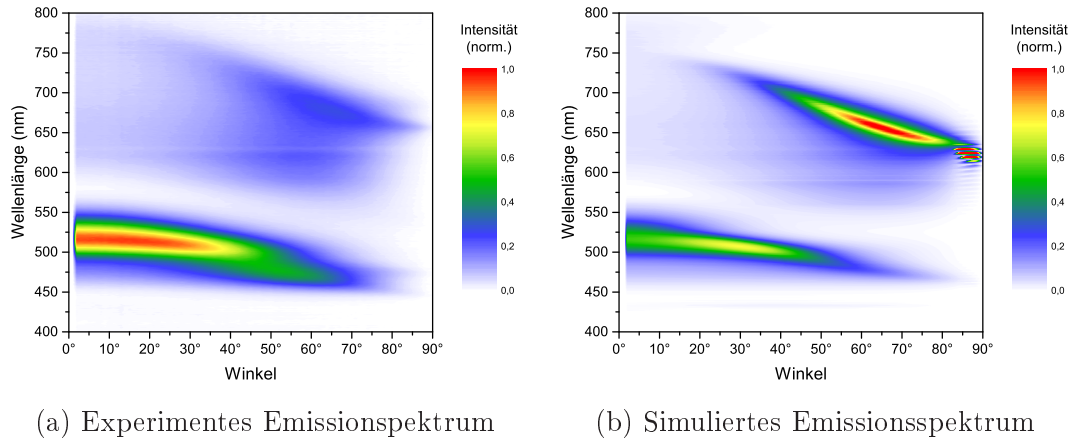


Abbildung 6.14: Gegenüberstellung der direkten Emission von experimentellem und simuliertem Emissionsspektren des Schichtsystems von Abbildung 6.11

nicht spektral in Erscheinung getreten ist und daher weder im Spektrum noch in der Simulation vertreten ist. Die von einer Mode um 65° und 677 nm Wellenlänge ausgedehnte Emission stimmt sehr gut sowohl im Verlauf bei niedrigeren Winkeln als auch in der Form mit hoher Intensität bei hohen Winkeln überein. Selbst die um 620 nm Wellenlänge auftretende Emission ist, wenngleich nicht so stark ausgeprägt, in der Simulation vorhanden. Die unterschiedliche Intensität der Mode bei hohen Winkeln und Wellenlängen ist darauf zurückzuführen, dass diese im Experiment wahrscheinlich leicht gestreut wird und somit auch bei niedrigen Winkeln einen Beitrag liefert, so dass durch die Bestimmung des Spektrums bei 2° eine zu hohe Intensität angenommen wird und damit eine zu starke Gewichtung der Intensität der eigentlichen Mode stattfindet. Insgesamt lässt sich jedoch festhalten, dass für die direkte Emission das Experiment und die Simulation im Verlauf der Moden gut übereinstimmen, jedoch aufgrund von Anpassungseffekten des Spektrums und die in der Simulation nicht berücksichtigte Modifikation (siehe Fußnote 2 auf Seite 127) die Intensität der Moden nicht übereinstimmt.

6.4.3 Modenanalyse

Um die Anwendbarkeit der Simulation bei der Modenanalyse zu zeigen, sollen im Folgenden die in der OLED auftretenden, gefangenen Moden von Experiment und Simulation gegenübergestellt werden. Da Wellenleitermoden mit sehr großen Wellenvektoren auftreten können, sind diese im Experiment schwer zugänglich und nur durch Prismen mit hohem Brechungsindex auskoppelbar. Im

Experiment wurde hierfür ein Halbzylinderprisma aus NSF6 (Brechungsindex $n = 1,8$) verwendet. Zur Vermeidung des Luftspaltes zwischen Probe und Prisma wurde das Gel zur Brechungsindex-Anpassung vom Typ Cargille Serie M mit Brechungsindex $n = 1,8$ verwendet. Aufgrund der chemischen Aggressivität hat dieses jedoch die OLED-Struktur innerhalb weniger Sekunden elektrisch funktionsunfähig gemacht, so dass eine optische Anregung notwendig war. Das Gel weist allerdings im ultravioletten Bereich eine extrem hohe Absorption auf, so dass ein Durchdringen der Gel-Schicht mit UV-Licht und damit selbst mit einem UV-Laser eine Anregung von der Oberseite des Schichtsystems aus nicht möglich war. Eine Anregung mit einem Laser im optischen Bereich ist aufgrund der zu erwartenden geringen Absorption der OLED-Schichten sowie der Beeinflussung der Messung eher ungeeignet. Daher wurde als Kompromiss ein Laser mit Anregungswellenlänge 405 nm eingesetzt, dessen Streuemission von einem 450 nm Langpass-Filter herausgefiltert wird. Da unterhalb von 450 nm Wellenlänge im elektrischen Betrieb keine nennenswerte Emission festgestellt werden konnte (siehe Abbildung 6.12) und das intrinsische Emissionsmaximum des blauen Emitters bei 472 nm liegt und einen langen Ausläufer zu höheren Wellenlängen besitzt (siehe Abbildung D.7a), ist die Erfassung sämtlicher im Schichtsystem auftretenden, emittierenden Moden, insbesondere der Wellenleitermoden, trotzdem gewährleistet. Die Anregung von der Oberseite des Schichtsystems (durch das Brechungsindex-Anpassungs-Gel hindurch) würde zu einer starken Absorption, starker Reflektion und einer kaum kontrollierbaren Streuung der Laseremission in der Probe, einer möglichen Anregung und damit Fremdemission des Brechungsindex-Anpassungs-Gels sowie einer schwachen Anregung der Emissionsschichten führen, so dass eine Anregung des Schichtsystems von der Rückseite her gewählt wurde. Aufgrund der mit 100 nm Schichtdicke metallischen, intransparenten Loch-Elektrode ist eigentlich eine Anregung des in Abbildung 6.11 dargestellten Schichtsystems von der Rückseite her nicht möglich. Aufgrund der Forderung einer durch den Überlapp der beiden Elektroden genau definierten Pixelgröße und der zu diesem Zweck etwas großflächiger prozessierten Zwischenschichten wurde als Anregungsbereich derjenige Bereich auf der Probe gewählt, bei dem die organischen Schichten direkt auf dem Substrat aufliegen und von der Elektronen-Elektrode abgedeckt sind. Somit ist zu beachten, dass bei den mittels Laser angeregten Messungen die Löcher-Elektrode des Schichtsystems von Abbildung 6.11 nicht beteiligt ist und ggf. (z.B. bei der Simulation) weggelassen wird. Natürlich ergibt sich

damit keine optimale Anregung des Schichtsystems und somit auch ein gegenüber dem elektrischen Betrieb abweichendes Verhalten, allerdings lassen sich auf diese Weise Wellenleitermoden auskoppeln und deren Übereinstimmung mit der Simulation prüfen.

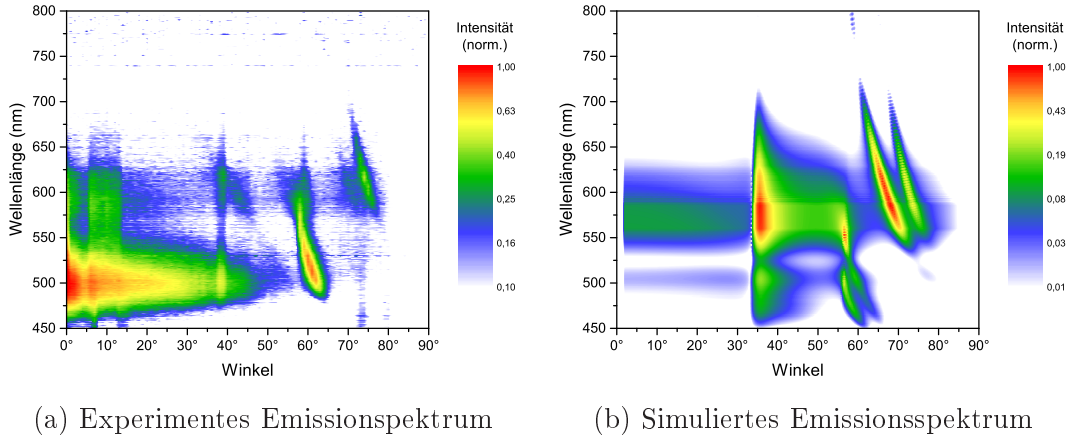


Abbildung 6.15: Gegenüberstellung von experimentellem und simuliertem Moden-Emissionsspektren des Schichtsystems von Abbildung 6.11 (ohne Löcher-Elektrode)

In Abbildung 6.15 sind die experimentellen und simulierten Emissionsspektren, dargestellt, welche in ein NSF6-Medium eingekoppelt (bzw. im Experiment durch das Halbzylinder-Prisma auch ausgekoppelt) werden; ein Foto der erfolgreichen Auskopplung ist in Anhang C.1. Zur Vergleichbarkeit mit dem Experiment wurde in der Simulation die Löcher-Elektrode, die im Experiment umgangen wurde, weggelassen. Die im Experiment ausgekoppelten Moden stimmen sehr gut mit denen in der Simulation überein (Mode(n) von 625 nm bis 475 nm Wellenlänge (Experiment) bzw. 450 nm Wellenlänge (Simulation) und von 55° bis 65°, 2 Moden (davon eine sehr schwach) bei 615 nm Wellenlänge und 65° (Experiment) bzw. deutlich erkennbar bei 70° und 73° (Simulation)). Abweichungen sind auf das Spektrum sowie auf eine - im Gegensatz zur Simulation - deutlich schwächeren Auskopplung der Moden im Experiment zurückzuführen. Letzteres ist vor allem auf eine Modifikation bei den verwendeten Proben zurückzuführen, die für das Auskoppeln von Moden mit hohen Wellenvektoren wahrscheinlich nicht optimal ist. Insgesamt bleibt festzuhalten, dass Experiment und Simulation einige sehr gute Übereinstimmungen aufweisen, allerdings aufgrund von erheblichen quantitativen Abweichungen nicht für eine Effizienzanalyse geeignet sind.

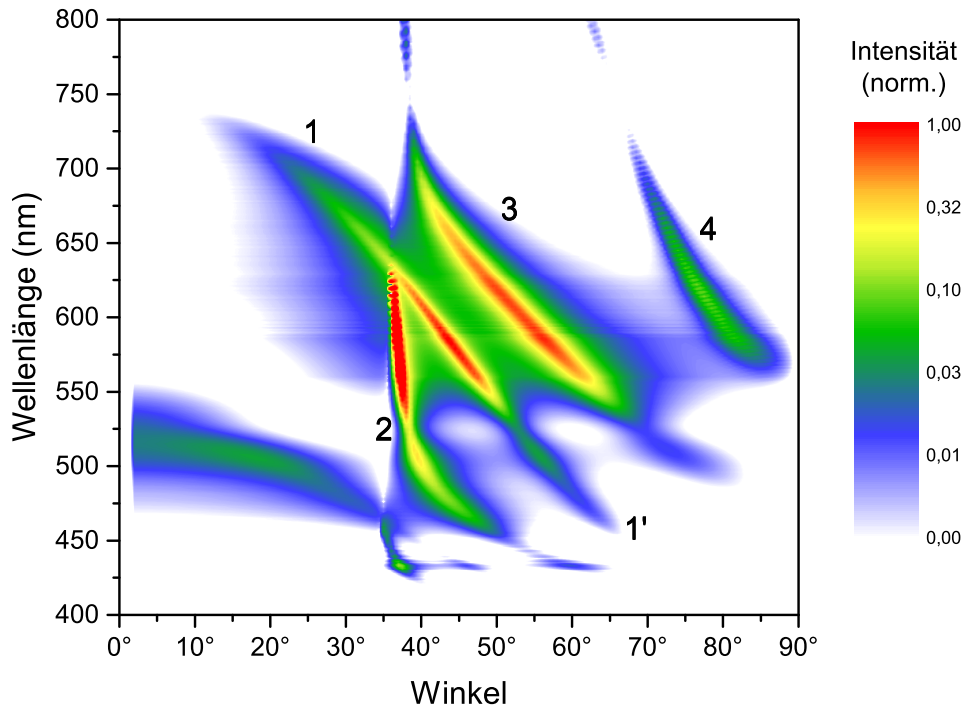


Abbildung 6.16: Simuliertes Emissionsspektrum der in BPhen eingekoppelten Moden des Schichtsystems von Abbildung 6.11 (mit Löcher-Elektrode)

In Abbildung 6.16 ist das Emissionsspektrum, das in eine an der Oberseite der OLED befindliche BPhen-Schicht eingekoppelt wird, dargestellt. Im Gegensatz zu Abbildung 6.15 wurde hier die Löcher-Elektrode in die Simulation mit eingebaut, so dass das vollständige (zur elektrischen Funktion notwendige) OLED-Schichtsystem erfasst wurde. Hierbei zeigt sich, dass die bei größeren Winkeln und Wellenlängen in der direkten Emission auftretende Mode (1) ein Ausläufer einer Wellenleitermode (1') ist. Des weiteren gibt es zwei im Schichtsystem gefangene Moden (2 und 3), so dass durch die Auskopplung dieser Moden eine Erhöhung der Effizienz möglich ist. Das ebenfalls erscheinende Oberflächenplasmon (4) entsteht aufgrund des für die Simulation verwendeten Schichtsystems ohne Modifikation(en) (siehe Fußnote 2 auf Seite 127), so dieses ein Artefakt darstellt, welches nicht zur Auskopplung beiträgt.

6.4.4 Schichtdickenvariation der Auskopplungsschicht

Die in diesem Abschnitt verwendeten Proben wurden 3 Monate nach Bedampfung gemessen, sodass die Auskopplungsschicht als vollständig durchkristallisiert angenommen wird; eine Beeinflussung durch die kristallisierende Aus-

kopplungsstruktur auf das OLED-Schichtsystem sowie auf die Modifikation(en) selber wird aufgrund der Modifikation(en) (siehe Fußnote 2 auf Seite 127) ausgeschlossen.

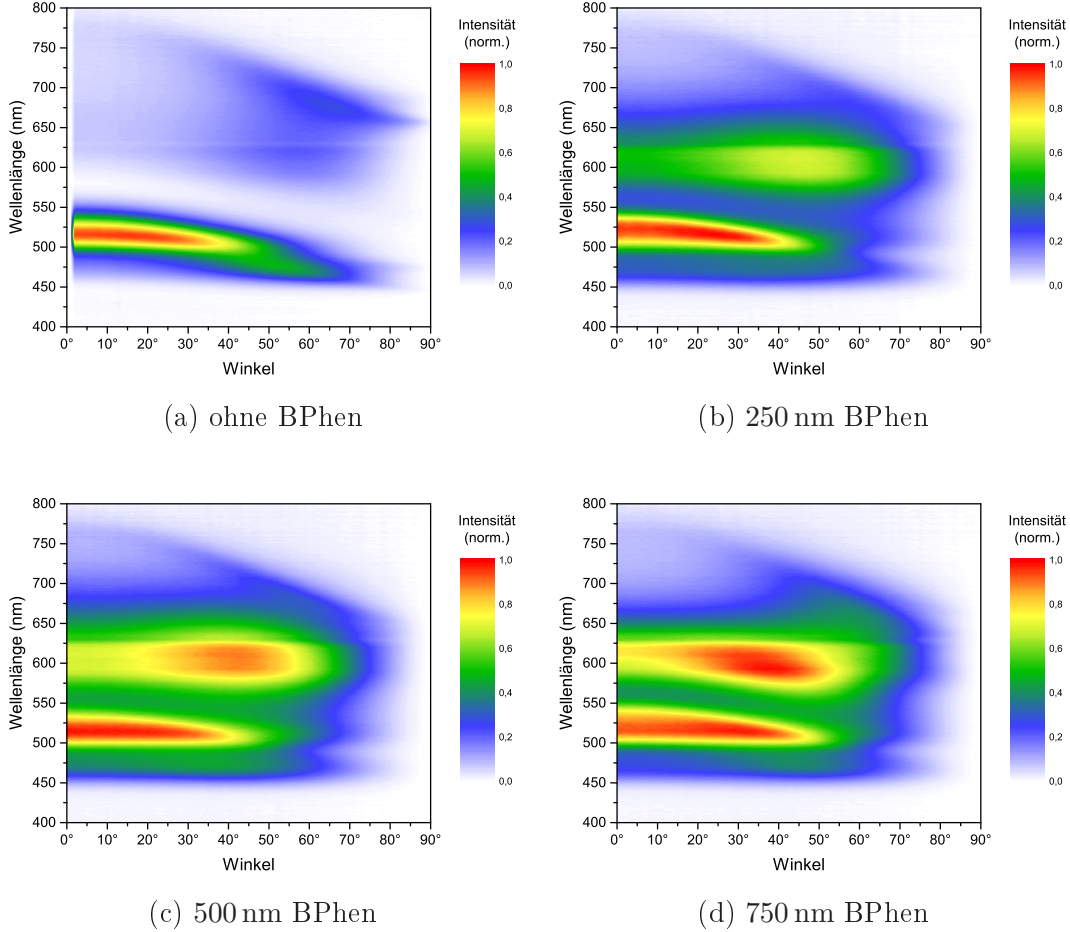


Abbildung 6.17: Experimentelle Emissionsspektren des Schichtsystems von Abbildung 6.11 mit unterschiedlichen, kristallinen BPhen-Schichtdicken

In Abbildung 6.17 sind die experimentellen Emissionsspektren für verschiedene BPhen-Schichtdicken an der Oberseite des Schichtsystems von Abbildung 6.11 dargestellt. Mit zunehmender Schichtdicke ist eine deutliche Intensitätssteigerung um 35° und 600 nm Wellenlänge zu beobachten, die auf die Auskopplung einer ansonsten im Schichtsystem gefangenen Wellenleitermode zurückzuführen ist. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass die Emission der Mode auch bei kleineren Winkeln auftritt, d.h. es entsteht kein typischer Modenverlauf mit starker Verschiebung der Wellenlänge mit maximaler Emission, sondern die Mode wird zusätzlich auch gestreut.

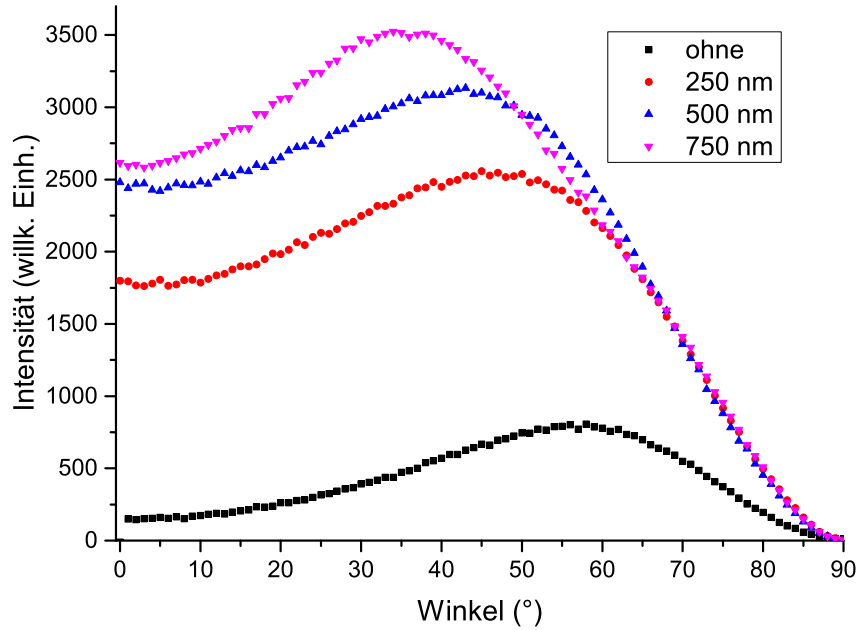


Abbildung 6.18: Winkelabhängige Emissionsspektren bei 600 nm Wellenlänge für verschiedene BPhen-Schichtdicken

In Abbildung 6.18 sind die winkelabhängigen Emissionsspektren bei 600 nm Wellenlänge für verschiedene BPhen-Schichtdicken aufgetragen. Hierbei zeigt sich eine anfangs sehr große Steigerung der Intensität der unbehandelten Referenz-Probe und der Probe mit 250 nm BPhen-Auskopplungsschicht. Die Intensitätssteigerung nimmt für dickere Schichten weiterhin zu, die relative Steigerung nimmt dabei allerdings deutlich ab. Ebenfalls auffällig ist, dass der Winkel mit maximaler Emission mit zunehmender Streuschichtdicke von 58° bei der Referenz-Probe zu 36° bei der Probe mit 750 nm Streuschichtdicke verschoben wird und ist auf die veränderte Auskopplung der Wellenleitermoden zu zunehmender Schichtdicke der Auskoppelstruktur zurückzuführen. Deutlich erkennbar ist die weniger ausgeprägte Intensitätsänderung mit dem Winkel bei den Proben mit 250 nm und 500 nm: durch die Intensitätssteigerung über alle Winkel hinweg nimmt das Verhältnis von Emissionsmaximum zur Emission bei kleinen Winkeln ab ($810:146=5,55$ bei der Referenz, $2564:1804=1,42$ bei 250 nm Streuschichtdicke und $3139:2480=1,27$ bei 500 nm Streuschichtdicke), so dass sich eine über den Winkel verteilte gleichmäßigere Abstrahlung ergibt, wenngleich diese noch keineswegs Lambert'sch ist. Für 750 nm verschlechtert sich hingegen das Verhältnis ($3532:2617=1,35$). Zum einen weist dies weiterhin auf eine verbesserte Auskopplung der Mode hin. Der widersprüchliche Effekt der (scheinbar) vergleichsweise schwächeren Streuung der zusätzlich ausgekop-

pelten Intensität wird auf das Rauschen (5 %) der Emissionsintensität bei kleinen Winkeln zurückgeführt.

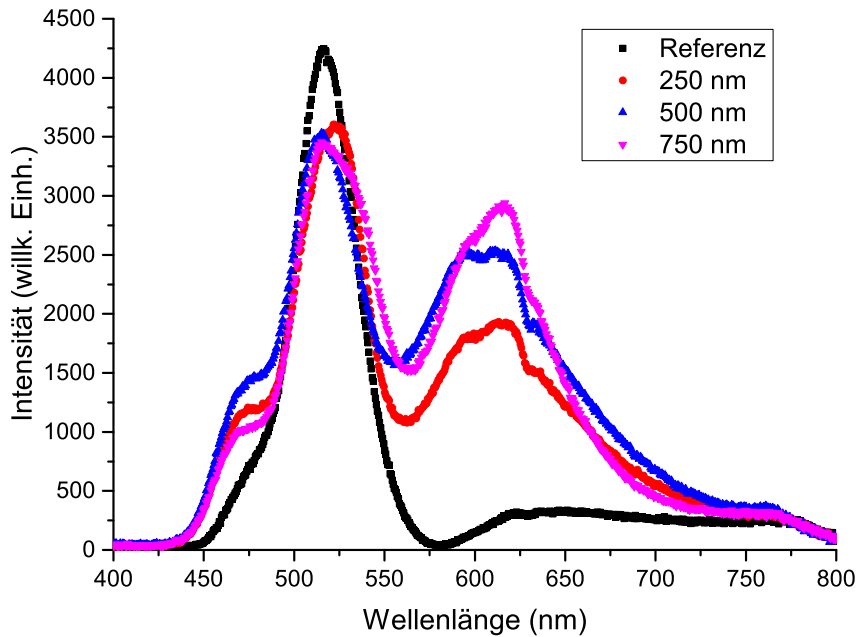


Abbildung 6.19: Emissionsspektren unter 0° für verschiedene BPhen-Schichtdicken

Zur genaueren Analyse des Emissionsspektrums ist in Abbildung 6.19 das Emissionsspektrum für 0° für verschiedene BPhen-Schichtdicken dargestellt. Bei 520 nm Wellenlänge bricht die Emission bei den Proben mit Streuschicht im Vergleich zur Referenz etwas ein (eine fehlerhafte (zu hohe) Intensität der Referenz kann durch den Vergleich mit anderen identisch hergestellten Proben ausgeschlossen werden), bleibt aber unabhängig von der Schichtdicke beim gleichen Wert. Um 613 nm Wellenlänge ist eine deutliche Zunahme der Intensität für die Proben mit Streuschicht zu verzeichnen, was auf die zusätzlich ausgekoppelte und auch zu niedrigen Winkeln hin gestreute Wellenleitermode zurückzuführen ist. Die Intensität nimmt hingegen für zunehmende Schichtdicken nur mäßig zu. Trotzdem weisen alle drei Proben mit der Streuschicht ein sehr ähnliches Spektrum auf, so dass das Spektrum von der Streuschichtdicke (bis auf die Intensität) bei kleinen Winkeln weitgehend unabhängig ist.

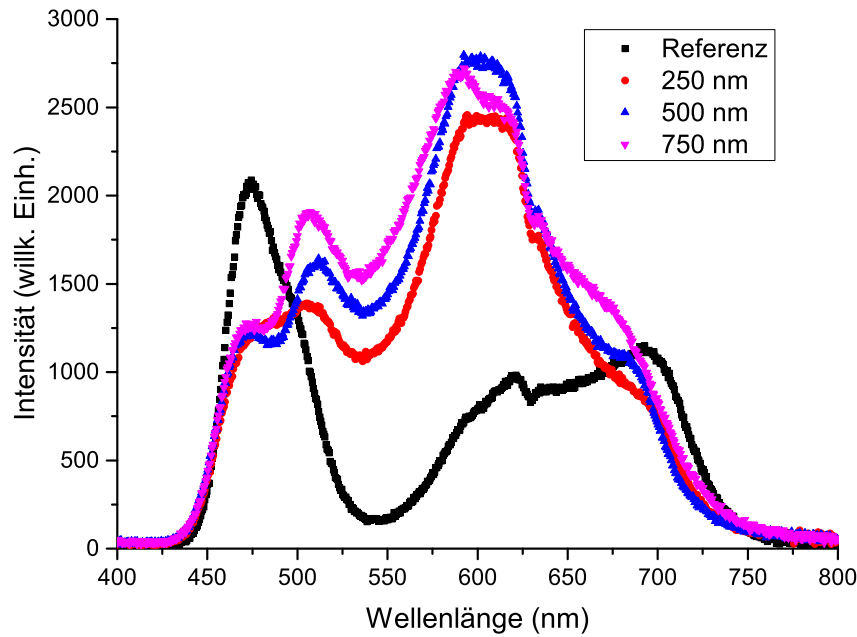
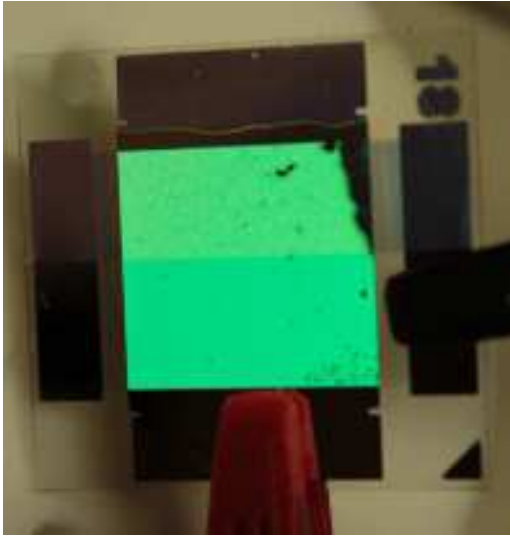


Abbildung 6.20: Emissionsspektren unter 55° für verschiedene BPhen-Schichtdicken

Analog dazu ist in Abbildung 6.20 das Emissionsspektrum für 55° für verschiedene BPhen-Schichtdicken dargestellt. Wie auch unter 0° zeigen die Proben hier untereinander nur eine geringe Änderung des Spektrums. Die Emission bei 520 nm Wellenlänge ist jedoch, wie auch die der Referenz, deutlich gesunken; das winkelabhängige Abstrahlungsverhalten der bei der Referenz vorhandenen direkten Emission wurde daher durch die Streuschichten kaum beeinflusst. Die Emissionsintensität und -spektrum bei 620 nm Wellenlänge ist auch hier unter 55° nahezu unabhängig von der Streuschichtdicke und ist auch gegenüber der Abstrahlung unter 0° sowohl in Intensität als auch im Spektrum nahezu unverändert. Die Referenz dagegen zeigt hierbei ein deutlich abweichendes Verhalten (Verschiebung der Wellenlänge mit maximaler Emission, starke Änderung des spektralen Verlaufes). Damit bleibt bislang festzuhalten, dass das Abstrahlungsverhalten der bei der Referenz auftretenden, direkten Emission, bis auf eine geringfügige Abnahme kaum beeinflusst wird, dafür das Spektrum aufgrund der Streuung hingegen keine Abhängigkeit bzw. Verschiebung mit dem Winkel aufweist. Die durch die Wellenleitermoden-Auskopplung und -Streuung erzielte Emission ist spektral über den Winkel ebenfalls stabil und weist für alle Winkel eine eher konstante Intensität auf.



(a) 0 Grad



(b) 30 Grad



(c) 40 Grad



(d) 50 Grad

Abbildung 6.21: Bilder der OSRAM-OLEDs bei unterschiedlichen Winkeln (die Winkel wurden geometrisch errechnet), 5 Tage nach Bedampfung; obere Pixel-Hälfte: mit kristalliner BPhen-Streuschicht, untere Pixel-Hälfte: nativ

Eindrucksvoll lässt sich das Ergebnis durch die in Abbildung 6.21 abgebildeten Fotografien eines Pixels einer OSRAM-Probe zeigen, bei dem die obere Hälfte mit einer BPhen-Streuschicht versehen wurde, die untere Hälfte dagegen nicht modifiziert wurde. Wie bereits zu erwarten, ergibt sich für 0° keine all zu auffällige Veränderung, da beide Hälften vom Spektrum der direkten Emission, wie sie bei der unmodifizierten Probe auftritt, dominiert werden.

Mit ansteigendem Winkel hingegen tritt diese aufgrund der Abnahme und der gestreuten Mode im rötlichen Spektralbereich in den Hintergrund, so dass auf der Hälfte mit Streuschicht ein Farbwechsel von grün über gelb nach rot entsteht. Bei der unmodifizierten Probe hingegen findet eine Verschiebung der direkten Emission in den blauen Spektralbereich statt, so dass ein Farbwechsel von grün über türkis zu, in diesem Fall sogar, violett entsteht.

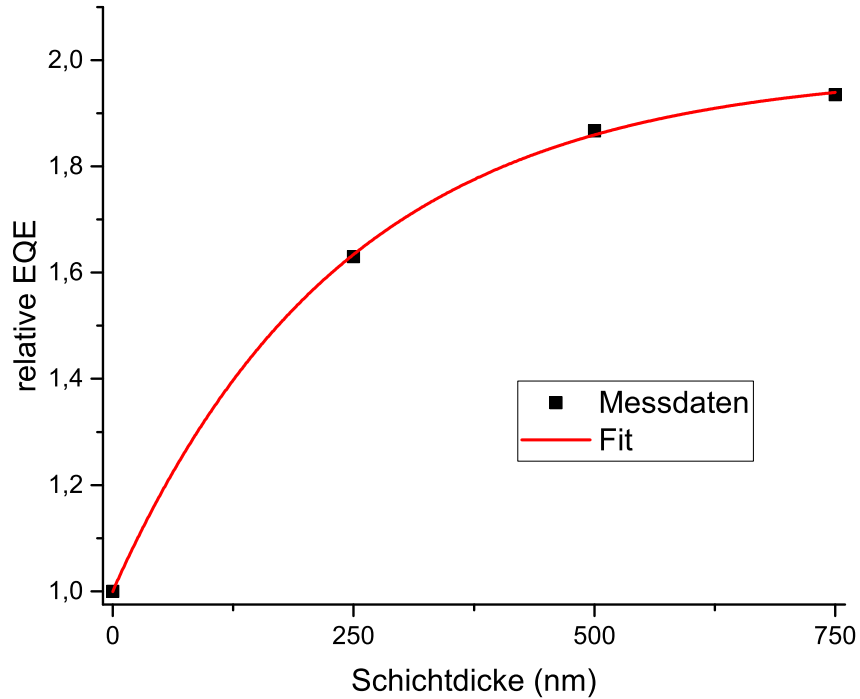


Abbildung 6.22: Aus den winkelabhängigen Emissionsspektren ermittelte relative externe Quanteneffizienzen der OSRAM-OLEDs für verschiedene BPhen-Streuschichtdicken und einer Anpassung gemäss Gleichung (6.2)

In Abbildung 6.22 ist die aus den winkelabhängigen Emissionsspektren für verschiedene BPhen-Streuschichtdicken bzgl. der Referenz errechnete relative externe Quanteneffizienz sowie eine Anpassung der Art von Gleichung (6.2) dargestellt. Die Anpassungs-Funktion lautet:

$$\text{relative EQE} = 1,98 \cdot (1 - 0,496 \cdot \exp(-0,00414 \cdot d)) \quad (6.4)$$

Aus der Anpassung geht hervor, dass die externe Quanteneffizienz mit einer Streuschichtdicke von 750 nm um 94 % gegenüber der Referenz gesteigert wurde und laut Anpassung eine Steigerung bis nahezu 100 % möglich ist. Dementsprechend ist der in Abschnitt 6.3.2 bestimmte Wert der Steigerung auf das 2,17-fache ein durchaus realistischer Wert.

6.4.5 Zeitabhängigkeit

Nachdem gezeigt wurde, dass eine Wellenleitermode durch die (kristalline) Streuschicht ausgekoppelt und somit die Intensität gesteigert wurde, wird im Folgenden die Zeit während der Kristallisation näher betrachtet.

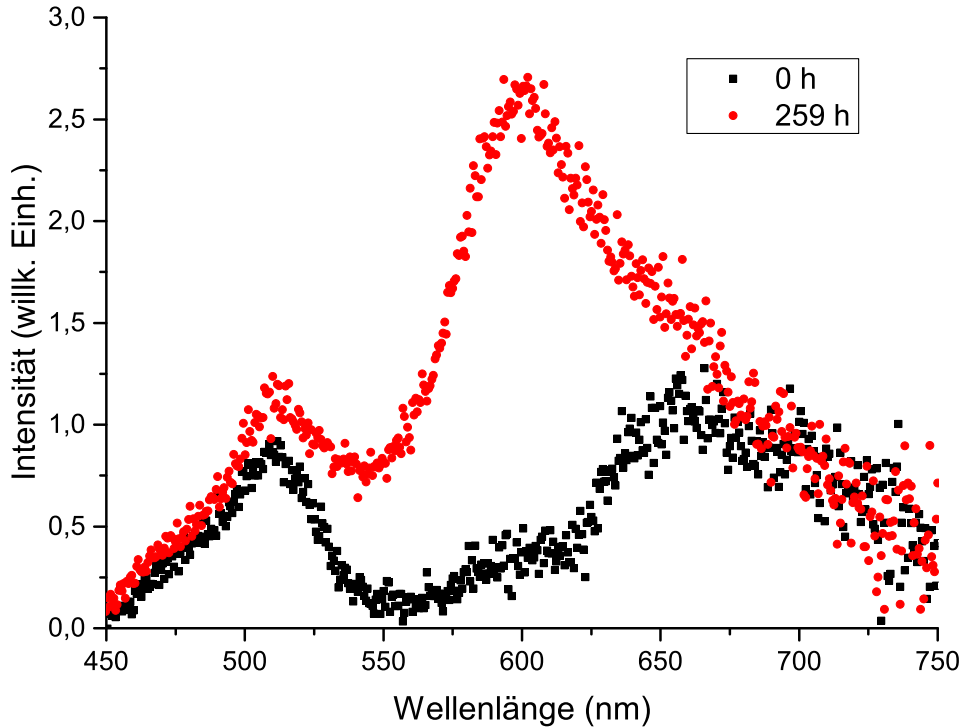


Abbildung 6.23: Emissionsspektren einer OSRAM-OLED mit 600 nm Streuschicht direkt nach dem Bedampfen und nach 259 h

In Abbildung 6.23 ist das Emissionsspektrum einer OSRAM-OLED mit 600 nm Streuschicht direkt nach dem Bedampfen mit der (Streu-)Schicht und nach 259 h dargestellt. Eine Änderung der Emissionsintensität ist im Wesentlichen nur zwischen etwa 510 nm und 670 nm zu verzeichnen. Deutlich erkennbar ist, dass die Auskopplung der Wellenleitermode bei 600 nm direkt nach der Bedampfung gar nicht, sondern erst nach einigen Stunden, stattfindet.

Abbildung 6.24 zeigt das nach dem Aufdampfen des BPhen zeitabhängige Emissionsspektrum. Wie bereits zu erwarten, gibt es nur im Bereich der Wellenleitermoden eine wesentliche Steigerung der Intensität, die allerdings stetig über den Zeitbereich zunimmt.

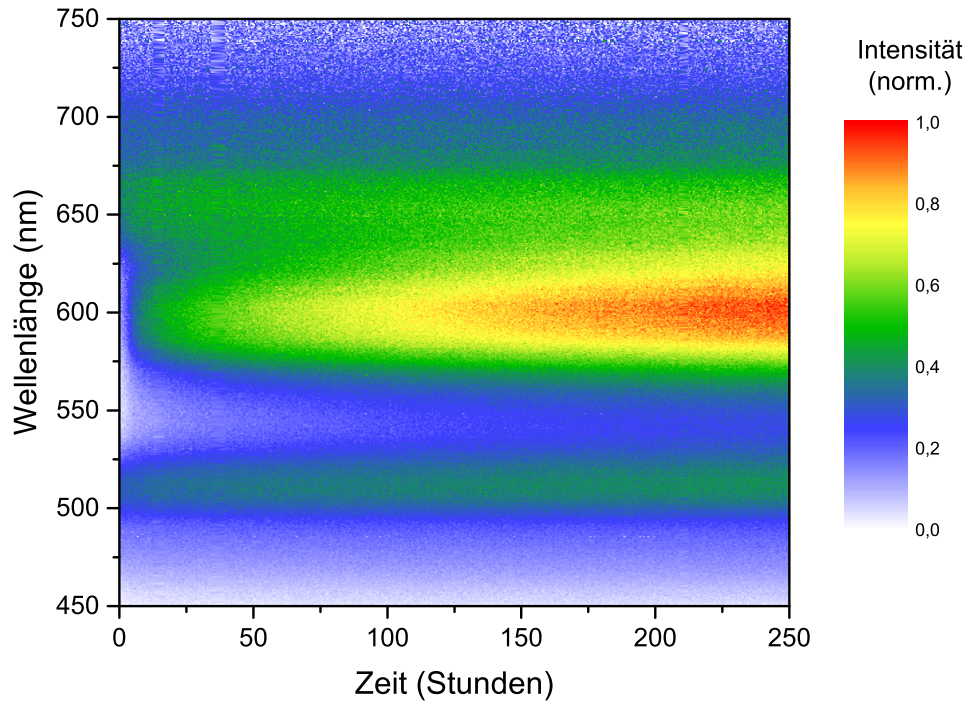


Abbildung 6.24: Emissionsspektren einer OSRAM-OLED mit 600 nm Streuschicht im zeitlichen Verlauf

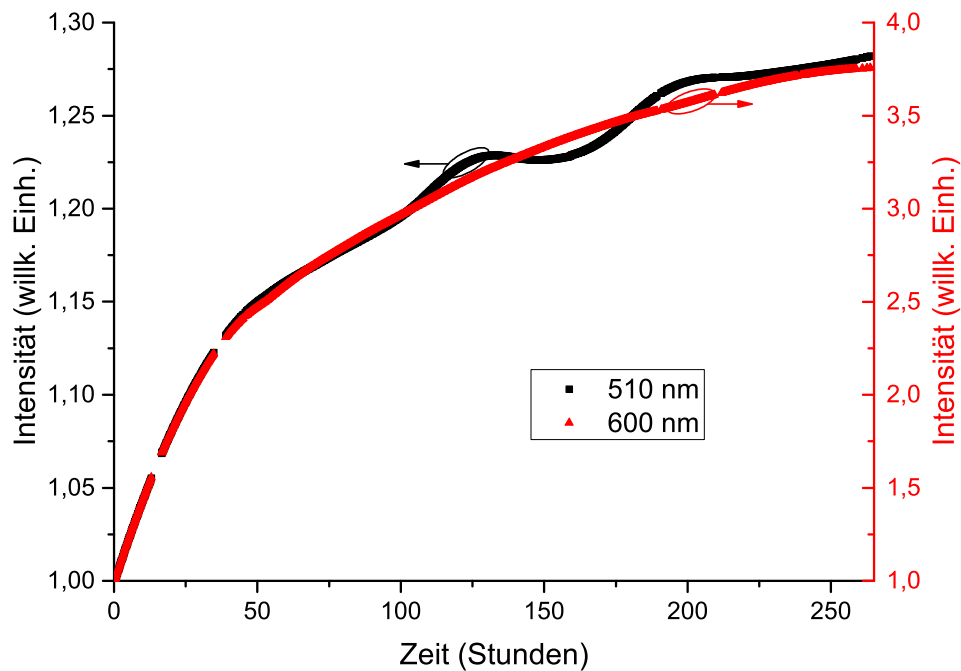


Abbildung 6.25: Emissionsspektren einer OSRAM-OLED mit 600 nm Streuschicht im zeitlichen Verlauf bei den Wellenlängen 510 nm und 600 nm; die Welligkeit der Kurve für 510 nm oberhalb von 100 h ist auf das starke Rauschen der Messdaten in diesem Bereich zurückzuführen; die Kurven sind geglättet und mit den Messdaten in Anhang C.5 dargestellt

Zur detaillierteren Betrachtung sind in Abbildung 6.25 die Emissionsspektren einer OSRAM-OLED mit 600 nm Streuschicht im zeitlichen Verlauf bei den Wellenlängen 510 nm und 600 nm dargestellt. Hierbei zeigt sich, dass der prinzipielle Verlauf bei beiden Wellenlängen sehr ähnlich verläuft, allerdings für die Kurve mit 600 nm deutlich stärker zunimmt. Somit zeigt sich, dass auch bei 510 nm Wellenlänge der gleiche Änderungsverlauf wie bei 600 nm Wellenlänge ergibt, allerdings aufgrund der fehlenden starken, normalerweise gefangenen Wellenleitermode, in der Intensität nur sehr viel schwächer stattfindet.

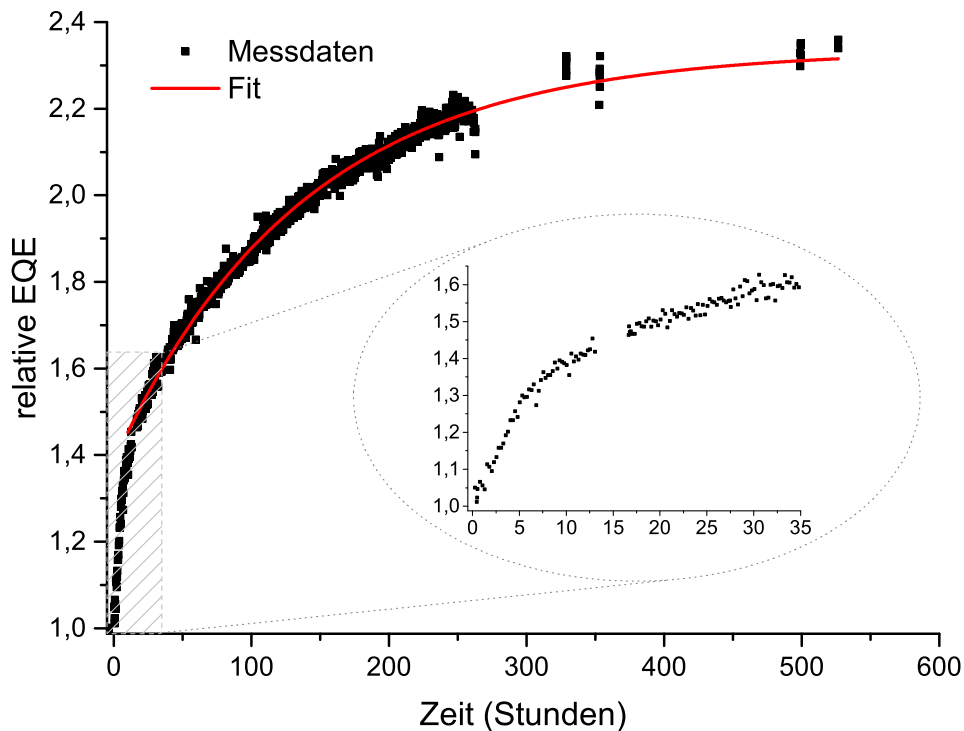


Abbildung 6.26: Relative EQE einer OSRAM-OLED mit 600 nm Streuschicht im zeitlichen Verlauf; Inlay: Vergrößerung des Bereiches bis 35 h

In Abbildung 6.26 ist die relative EQE einer OSRAM-OLED mit 600 nm Streuschicht im zeitlichen Verlauf dargestellt. Hierbei zeigt sich, dass es bis zum Zeitpunkt von etwa 5,5 h Stunden nach der Bedampfung eine Änderung des Verlaufs der relativen EQE gibt: für kleine Zeiten verläuft die Steigerung bedeutend steiler als im Zeitraum danach. Grund hierfür dürften die unterschiedlichen Arten der Kristallisation sein: die Oberflächenkristallisation läuft aufgrund des Fremd-Kontaktes mit der Umgebungsluft und der geringen Eindringtiefe sehr schnell ab; die Volumen-Kristallisation fängt auch beim Zeitpunkt 0 an und läuft weitaus langsamer ab, ist aber aufgrund der anfangs sehr

schnell ablaufenden Oberflächenkristallisation erst sehr viel später erkennbar. Wie aus früheren Daten bereits gezeigt, wird hier bestätigt, dass die Steigerung der Effizienz bzw. der Auskopplung der Mode an die Kristallisation der Streuschicht gebunden ist. Eine amorphe Schicht, wie sie unmittelbar nach der Bedampfung vorliegt, führt zu keiner Effizienzsteigerung.

Zur Ermittlung des Langzeitverhaltens wurden die Messdaten oberhalb von 25 h für eine Anpassung herangezogen. Die verwendete Funktion ist aufgrund der gleichen Überlegungen wie bei der Abhängigkeit der relativen EQE von der Schichtdicke, hier jedoch in Abhängigkeit von der Zeit t seit der Bedampfung, analog zu Gleichung (6.2):

$$\text{relative EQE} = \text{relative EQE}_{\text{max}} \cdot (1 - A \cdot \exp(-\lambda \cdot t)) \quad (6.5)$$

Damit ergibt sich:

$$\text{relative EQE} = 2,34 \cdot (1 - 0,391 \cdot \exp(-0,00731 \cdot t)) \quad (6.6)$$

Die damit ermittelte maximale relative EQE ergibt 2,34, was somit eine Steigerung gegenüber der unbehandelten Referenz von 134 % und damit eine extreme Verbesserung gegenüber der Referenz bedeutet. Weiterhin bestätigt dieser Wert die bei den in Abhängigkeit der Schichtdicke (Abschnitt 6.3.2 und Abbildung 6.22) ermittelten Werte. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass dieser Wert für 600 nm Schichtdicke bestimmt wurde und eine weitere Steigerung durch dickere Schichten anzunehmen ist.

Zur Vergleichbarkeit von Auskopplungen ist, wie gezeigt wurde, auch die Kristallisationszeit zu beachten. In der praktischen Anwendung kann die Zeitabhängigkeit der Kristallisation und somit die Effizienzsteigerung jedoch auch zum Vorteil genutzt werden: durch eine extrem verlangsamte Kristallisation ließe sich die durch die (elektrische) Alterung der OLED bedingte Abnahme der Effizienz kompensieren. Da diese üblicherweise einen exponentiellen Abfall aufweist, würde die Kristallisation mit dem exponentiellen Anstieg in guter Weise entgegen wirken, bzw. könnte durch die Verwendung von verschiedenen kristallisierenden Streuschichten noch eine Feinabstimmung erreicht werden, so dass eine über die gesamte Lebensdauer der OLED konstante Leuchtdichte ohne altersbedingtes Absinken denkbar ist.

6.4.6 Zusammenfassung

In OLEDs der Firma OSRAM konnte gezeigt werden, dass eine normalerweise gefangene Wellenleitermode in einer oberseitig emittierenden OLED durch eine in Abstrahlrichtung befindliche zusätzliche Kristallisation-Streuschicht sehr gut ausgekoppelt werden kann und die Auskopplungseffizienz mit der Schichtdicke bis zu einem kritischen Punkt ansteigt. Des weiteren konnte auch gezeigt werden, dass die Kristallisations-Streuschicht auch auf die direkte Emission wirkt, allerdings wurde hierbei aufgrund des Emissionsprofils der OLED nur eine mäßige Steigerung erzielt. Hervorzuheben ist, dass die ausgekoppelte Mode durch die Streuschicht sehr gleichmässig über den gesamten Winkelbereich abgestrahlt, was auf die Streuwirkung, welche ebenfalls sehr starke Farb-Verschiebung der vorliegenden OLED verbessern bzw. aufheben konnte, zurückzuführen ist. Durch zeitabhängige Messungen wurde ferner gezeigt, dass die Auskopplungseffizienz aufgrund der zeitabhängigen Kristallisation im zeitlichen Verlauf stetig zunimmt und von dieser extrem abhängt.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Im Folgenden werden die wichtigsten der in dieser Arbeit enthaltenen Resultate zusammengefasst und ein Ausblick mit weiteren Forschungs- und Entwicklungsperspektiven aufgezeigt.

Das Ziel dieser Arbeit war die Steigerung der Effizienz und die Verbesserung der Abstrahlcharakteristik von organischen Leuchtdioden (OLEDs) durch optische Methoden. Dazu wurden folgende vier Möglichkeiten untersucht: Kugelnanolithographie-Gitter, doppelbrechende Schichten, niedrig-brechende Schichten und Hochindex-Streu-Auskopplungsschicht.

Mittels Nanolithographie hergestellte Gitterstrukturen wurden auf verschiedene Schichtsysteme angewendet und die Emission untersucht. Hierbei zeigte sich bei einfachen Schichtsystemen, dass sehr viele unterschiedliche Emissionsäste auftreten können, welche allerdings nicht konsistent auf bestimmte Gittervektoren zurückgeführt werden konnten, aufgrund des Verlaufs wird jedoch von Moden-Streuung ausgegangen. Die Anwendung dieser Methode auf zur Oberseite hin emittierenden OSRAM-OLEDs scheiterte jedoch aufgrund einer unzureichend großen Verkapselungsschicht des OLED-Schichtsystems, so dass die OLEDs bei der Prozessierung zerstört wurden und das Verfahren somit nicht auf solche OLEDs weiter verfolgt wurde. Statt dessen wurde ein TiO_2 -Gitter in eine PMMA-Schicht einer OLED-Struktur integriert. Hierbei wurde bei der Photolumineszenz-Messung sowohl eine Verschiebung der Wellenlänge mit maximaler Emission, eine Emission bei größeren Winkeln als bei der Referenz ohne TiO_2 -Gitter und eine deutliche Intensitätssteigerung festgestellt, so dass eine Intensitätssteigerung durch zusätzliche Auskopplung von direkter Emission und Substratmode gezeigt werden konnte. Elektrische Mes-

sungen konnten an den Proben aufgrund der Prozessierung in einem Wasserbad bzw. zu geringer Elektrolumineszenz nicht durchgeführt werden. Da bei den Photolumineszenz-Messungen nicht alle Effekte zweifelsfrei geklärt werden konnten, gibt es hierbei noch Ausbaupotential. Da allerdings selbst im Labor-Massstab die verwendete Kugel-Nanolithographie-Methode schwierig durchzuführen und extrem fehleranfällig ist, und daher bis zu einem potentiellen industriellen Einsatz noch erhebliche Entwicklungsarbeit erfordert, ist diese Methode und deren Anwendung nach derzeitigem Stand auf die Erforschung und Anwendung im Labor-Massstab beschränkt.

Bei den OLEDs mit optisch doppelbrechender Schicht wurden deren Auswirkung auf die Abstrahlcharakteristik und Effizienz untersucht. Hierbei wurde durch Simulationen gezeigt, dass bei typischen OLED-Schichtsystemen durch die Verwendung der entsprechenden Brechungsindices der PEDOT:PSS-Schicht, die gewöhnlich mit isotropem Brechungsindex angenommen wurde, keine erkennbare Änderung stattfindet und somit bei den verwendeten OLED-Schichtsystemen die PEDOT:PSS-Schicht in guter Näherung mit dem isotropen Brechungsindex berücksichtigt werden kann.

Für stark doppelbrechende HTL bzw. ETL in typischen OLED-Schichtsystemen wurde jedoch eine deutliche Änderung der Abstrahl-Effizienz festgestellt. Für die HTL ergab sich für optisch positive bzw. negative Doppelbrechung eine Zu- bzw. Abnahme der direkten Emission und des Purcell-Faktor; die anderen Moden (Substratmode und Oberflächenplasmon) zeigten hingegen nur geringfügige Änderungen. Insgesamt ergaben sich jedoch nur geringe Änderungen. Für die ETL ergab sich für optisch positive bzw. negative Doppelbrechung eine starke Veränderung aller Moden. Aufgrund der Nähe zum Oberflächenplasmon findet eine starke Verschiebung zu höheren bzw. niedrigeren Wellenvektoren und einer Verbreiterung bzw. Verschmälerung des Oberflächenplasmons für optisch positive bzw. negative Doppelbrechung statt. Entsprechend steigt bzw. sinkt der Purcell-Faktor und es ergibt sich eine Ab- bzw. Zunahme der direkten und der Substrat-Emission. Die 1. Wellenleitermode wird ebenfalls schärfer bzw. diffuser, die 2. Wellenleitermode kann im Extremfall sogar mit dem Wellenvektor des Oberflächenplasmons zusammenfallen, so dass eine unmittelbare Unterscheidung nicht möglich ist, aber durch die Betrachtung von Polarisierung und Dipol-Orientierung eine deutlichere Trennung möglich sein sollte.

Für die gemeinsame Auskopplung von direkter Emission und Substratemission ergibt sich entsprechend mit optisch stark positiv bzw. negativ doppelbrechender sowohl loch- und als auch elektronenleitender Schicht ohne Optimierung eine Ab- bzw. Zunahme gegenüber der Referenz von 19 % bzw. 27 %, wobei die Doppelbrechung der elektronenleitenden Schicht einen erheblichen, die der lochleitenden Schicht einen eher zu vernachlässigenden Einfluss besitzt. Daher sollte für eine möglichst hohe Auskopplungseffizienz auf alle Fälle die elektronenleitende Schicht und, soweit in dieser Arbeit festgestellt wurde, auch die lochleitende Schicht negativ doppelbrechend sein. Zum Vergleich mit Literatur-Daten wurde das OLED-Schichtsystem bezüglich maximaler Auskoppleffizienz der Gesamt-Emission (direkte Emission und Substratmoden-Emission) durch Schichtdickenanpassung von loch- und elektronenleitender Schicht durchgeführt. Auch hier wurde maximale Effizienz für optisch negativ doppelbrechende loch- und elektronenleitende Schicht gefunden - im Gegensatz zur Literatur, die eine optisch negativ doppelbrechende lochleitende Schicht fordert. Dieser Widerspruch wird durch auf unterschiedliche Simulationsalgorithmen und dem geringen Einfluss der lochleitenden Schicht zurückgeführt. Aufgrund des starken Einflusses der elektronenleitenden Schicht lässt sich durch eine parallele Anordnung der Richtung mit höherer Polarisierbarkeit (und damit üblicherweise der Molekülachse) der Moleküle gegenüber der Schichtebene eine optisch negative Doppelbrechung erreichen und somit eine deutliche Effizienzerhöhung erzielen. Dementsprechend sollte bei doppelbrechenden Transportschichten der entsprechende Einfluss auf die Abstrahlcharakteristik und Effizienz berücksichtigt werden.

Zur Vermeidung bzw. leichteren Auskopplung von Wellenleitermoden und des Oberflächenplasmons wurden die Auswirkungen einer niedrig-brechenden loch-, elektronenleitenden- und Emissions-Schicht sowie deren Kombination simuliert und experimentell untersucht. Hierbei führt eine niedrig-brechende lochleitende Schicht zu einer Verschiebung der Substratmode zu kleineren Wellenvektoren, wodurch die direkte Emission deutlich gesteigert wird. Aufgrund des früheren Abfalls der Substratmode im Vergleich zur Referenz mit normalbrechender lochleitender Schicht ergibt sich für diese ein leichter Intensitätsrückgang, der allerdings durch die direkte Emission kompensiert wird, so dass die Gesamtemission geringfügig gesteigert wird. Die Wellenleitermode nimmt bei höheren Wellenvektoren in der Intensität ab, ansonsten ist die Lage und

Intensität der anderen Wellenleitermode sowie des Oberflächenplasmons unverändert. Eine niedrig-brechende elektronenleitende Schicht führt zu einer deutlichen Steigerung der direkten Emission, während die Substratmode nur geringfügig gesteigert wird. Aufgrund der veränderten Reflektivität bzw. der schwächeren Kopplung an das Oberflächenplasmon fällt der Purcell-Faktor deutlich ab, jedoch kann durch die Verschiebung des Oberflächenplasmons dieses prinzipiell deutlich leichter ausgekoppelt werden. Um dies zu ermöglichen sind weitere Modifikationen notwendig, bietet dafür allerdings zusätzliche Möglichkeiten der Effizienzsteigerung. Eine niedrig-brechende Emissionsschicht führt zwar zu einem hohen Purcell-Faktor, der jedoch auf die starke Kopplung an das Oberflächenplasmon zurückzuführen ist. Sowohl die direkte Emission als auch die Substratmode werden dadurch in der Intensität verringert, so dass die Effizienz sinkt. In Kombination mit niedrig-brechenden loch- und elektronenleitenden Schichten ergibt sich jedoch eine gegenüber der Referenz mit normalbrechenden Schichten insgesamt erhöhte Effizienz. Experimentell wurde gezeigt, dass der Brechungsindex von organischen Schichten durch Dotierung mit einem Molekül mit kleinem Brechungsindex in Abhängigkeit der Konzentration gesenkt werden kann. Dementsprechend wurden niedrig-brechende loch- und elektronenleitende Schichten in einem OLED-Schichtsystem hergestellt. Aufgrund der sehr schlechten Leitfähigkeit der niedrig-brechenden Schichten konnten die simulierten Werte nicht nachgewiesen werden. Trotzdem wurde, wenngleich bei weitaus höherer Spannung und extrem höherem Probenstrom, bei der OLED mit dotierter loch- und elektronenleitender Schicht eine ähnlich hohe Leuchtdichte wie bei der Referenz ohne dotierte Transportschichten erreicht. Problematisch ist insbesondere die durch hohe Stromstärken induzierte teilweise rasche Degradation der Proben, die eine ausführliche Analyse erschweren. Nichtsdestotrotz ist diese Methode ein sehr interessanter Ansatz, da sie bereits an der Vermeidung von unerwünschten Verlustkanälen ansetzt. Durch eine Verringerung der Dotierkonzentration, der Verwendung eines anderen Moleküls oder der zusätzlichen Dotierung (neben dem niedrig-brechenden Molekül) zur Erhöhung der Leitfähigkeit wird von einem deutlicherem experimentellem Nachweis der Methode ausgegangen. Die Ursache der schnellen Degradation könnte mit vorangehenden Möglichkeiten eventuell ebenfalls eliminiert werden, andernfalls ist die Suche nach der genauen Ursache der Degradation und deren Vermeidung nach derzeitigem Stand unerlässlich.

Für oberseitig emittierende OLEDs konnten durch das Aufbringen einer zusätzlichen Schicht mit hohem Brechungsindex, welche zur Selbst-Kristallisation neigt, Wellenleitermoden in diese Schicht eingekoppelt und durch Streuung aus der OLED ausgekoppelt werden, so dass die direkte Emission erhöht wurde. Ferner konnte auch die bei OSRAM-Proben auftretende starke Farbverschiebung mit dem Winkel verringert werden. Durch Schichtdickenvariation konnte gezeigt werden, dass eine Steigerung von 44 % bei beidseitig emittierenden und 30 % bei oberseitig emittierenden, an der Universität Augsburg prozessierten OLEDs möglich ist und anhand von ermittelten Formeln eine weitere Steigerung durch noch höhere Schichtdicken möglich sein sollte. Bei den von OSRAM hergestellten OLEDs wurde eine Steigerung von 100 % nachgewiesen. Bei der Zeitabhängigkeit der Auskopplungseffizienz ergaben sich nach dem Aufdampfen der Hochindex-Kristallisations-Streuschicht zwei verschiedene Verläufe, die auf unterschiedliche Kristallisationsgeschwindigkeiten zurückgeführt werden: ein kurzfristiger stärkerer Anstieg am Anfang und ein anschließend langsamer, dafür deutlich längerer Anstieg. Mit einer dicken Schicht ergab sich nach vollständiger Kristallisation hierbei sogar eine maximale Steigerung der Effizienz von 134 %. Aufgrund der einfachen Prozessierung der Methode, der erzielten deutlichen Steigerung der Effizienz, der Verbesserung von winkelabhängigen Farbverschiebungen und der Beibehaltung des OLED-Schichtsystems (keine bzw. nur sehr geringe Beeinflussung durch die zusätzliche Schicht) besitzt diese Methode ein sehr großes Entwicklungspotential. Insbesondere durch Kristallisationsgradienten innerhalb der Schicht (kontinuierlicher Übergang von amorph in kristallin) könnte sich eine weitere Verbesserung bewirken. Sehr interessant dürfte auch bei entsprechender Verzögerung bzw. Kombination von verschieden schnell kristallisierenden Materialien die Ausnutzung der Zeitabhängigkeit der Kristallisation und damit der Auskopplungseffizienz sein, da hierdurch die Degradation von OLEDs sehr gut kompensiert werden kann (Degradation als auch Kristallisation anfangs sehr stark, im weiteren Verlauf beide langsam abnehmend). Prinzipiell lässt sich diese Methode auch auf zur Unterseite hin emittierende OLEDs anwenden; da hierbei allerdings nur die Substratmoden zugänglich sind und damit der Zugang zu den Wellenleitermoden und dem Oberflächenplasmon, im Gegensatz zu den zur Oberseite hin emittierenden OLEDs, normalerweise nicht möglich ist, bleibt die Effizienzsteigerung bei diesen OLEDs entsprechend beschränkt. Nichts desto trotz sollte sich auch hier diese Methode zur Auskopplung und Streuung der Substratmode

nutzen lassen und auch ggf. zur Vermeidung von winkelabhängigen Farbverschiebungen beitragen.

Anhang A

Ergänzung zu Kapitel 1

Schichtsystem zu Abbildung 1.5

Al	100 nm
Ca	10 nm
BPhen	60 nm
CBP:Irppy ₃	10 nm
NPB	60 nm
PEDOT:PSS	45 nm
ITO	135 nm
Substrat	

Abbildung A.1:
Schichtsystem
zu Abbil-
dung 1.5

Anhang B

Ergänzung zu Kapitel 3

Gegenüberstellung von experimentellen und simulierten Spektren von Abbildung 3.8

Im Folgenden soll gezeigt werden, dass die in Abbildung 3.7 dargestellte Emission nicht unmittelbar aus einer um den reziproken Gittervektor verschobenen Mode stammt.

In Abbildung B.1 ist die ohne Gitter zu erwartende Emission in Abhängigkeit des Wellenvektors dargestellt. Die intensitätsschwächere Mode bei kleineren Wellenvektoren ist das Oberflächenplasmon an der Silber-Alq₃-Grenzfläche, das sich aufgrund des effektiven Brechungsindex der Oberflächenplasmons als Substratmode ins Glassubstrat ausbreiten kann. Die Mode bei höheren Wellenvektoren ist das Oberflächenplasmon an der Silber-Glas-Grenzfläche, dessen evaneszentes Feld ins Glassubstrat hineinreicht, so dass die Simulation diesen Energiekanal als substratseitige Emission ausgibt. Da es sich jedoch um ein evaneszentes Feld handelt, bzw. die zugehörigen Wellenvektoren sich oberhalb der Substratgrenze befinden, ist eine Ausbreitung und damit Abstrahlung durch das Glassubstrat nicht möglich.

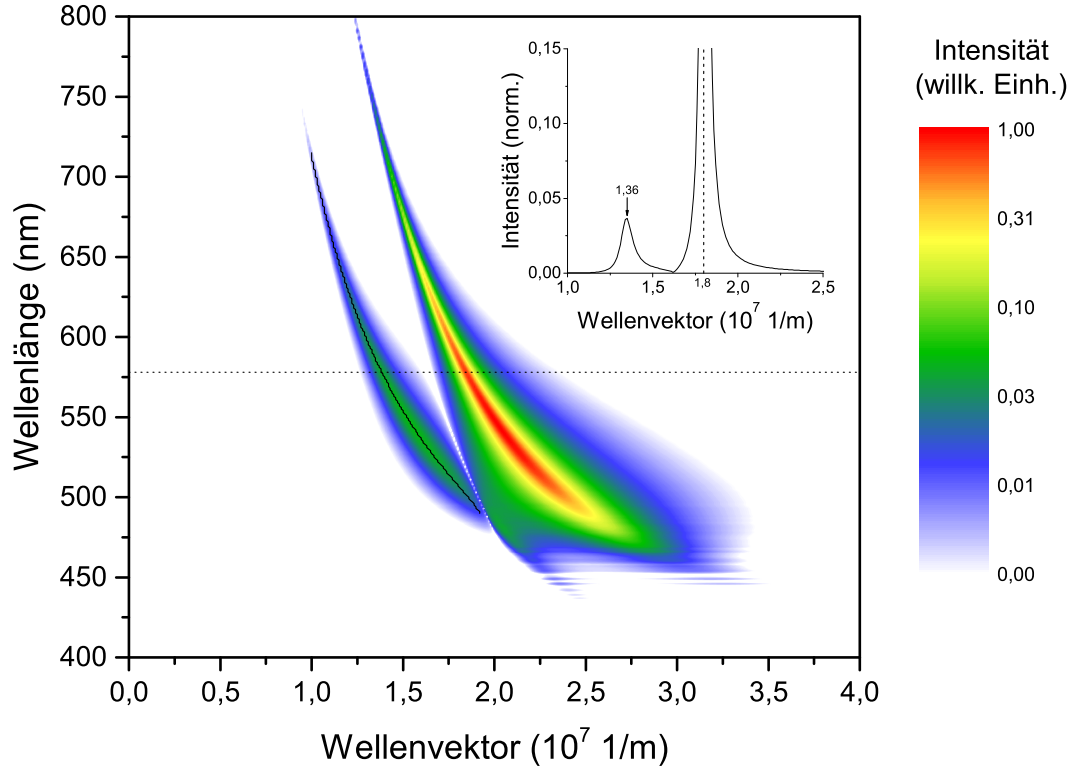


Abbildung B.1: Simulierte Emission des in Abbildung 3.7 verwendeten Schichtsystems und Verlauf der Moden; Inlay: Querschnitt bei 578 nm Wellenlänge; die Substratmode tritt beim Wellenvektor von $1,36 \cdot 10^7$ 1/m auf; die Mode um den Wellenvektor $1,84 \cdot 10^7$ 1/m gehört zu einem Oberflächenplasmon

Die winkelabhängige Emission von Abbildung 3.7 wurde, wie in Abbildung B.2 dargestellt, in eine vom Wellenvektor abhängige Emission umgerechnet. Die Abnahme der Emission bei kleinen Wellenvektoren ist hierbei auf die Umrechnung von Winkel zu Wellenvektor zurückzuführen.

Da die durch das Gitter erzielte Verschiebung eine symmetrische Anordnung der Moden zur y-Achse ergeben muss, und die starken Moden bei einer Wellenlänge von etwa 578 nm die y-Achse schneiden, bedeutet dies bei einer reinen Verschiebung der in Abbildung B.1 auftretenden Substratmoden, dass diese um $1,36 \cdot 10^7$ 1/m zur y-Achse hin verschoben werden muss.

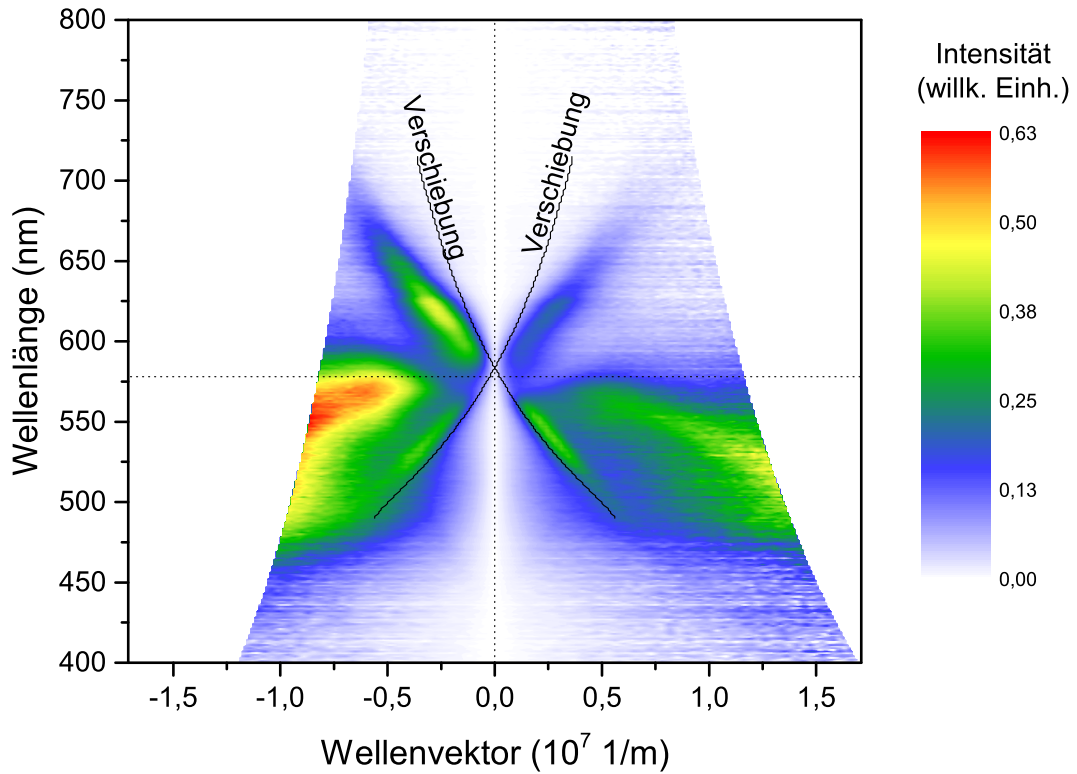


Abbildung B.2: Vom Wellenvektor abhängige, umgerechnete Emission von Abbildung 3.7 mit dem um $1,36 \cdot 10^7$ 1/m verschobenen Verlauf der Substratmode von Abbildung B.1

In Abbildung B.2 wurde dies für den in Abbildung B.1 eingezeichneten Verlauf der Substratmode durchgeführt. Wie jedoch deutlich zu sehen ist, passt der Verlauf der simulierten, um den Wellenvektor $1,36 \cdot 10^7$ 1/m verschobene (Substrat-)Mode nicht mit den experimentellen Daten überein.

Anhang C

Ergänzung zu Kapitel 6

C.1 Fotografie der Modenauskopplung von OSRAM-OLEDs mittels Hochindex-Prisma

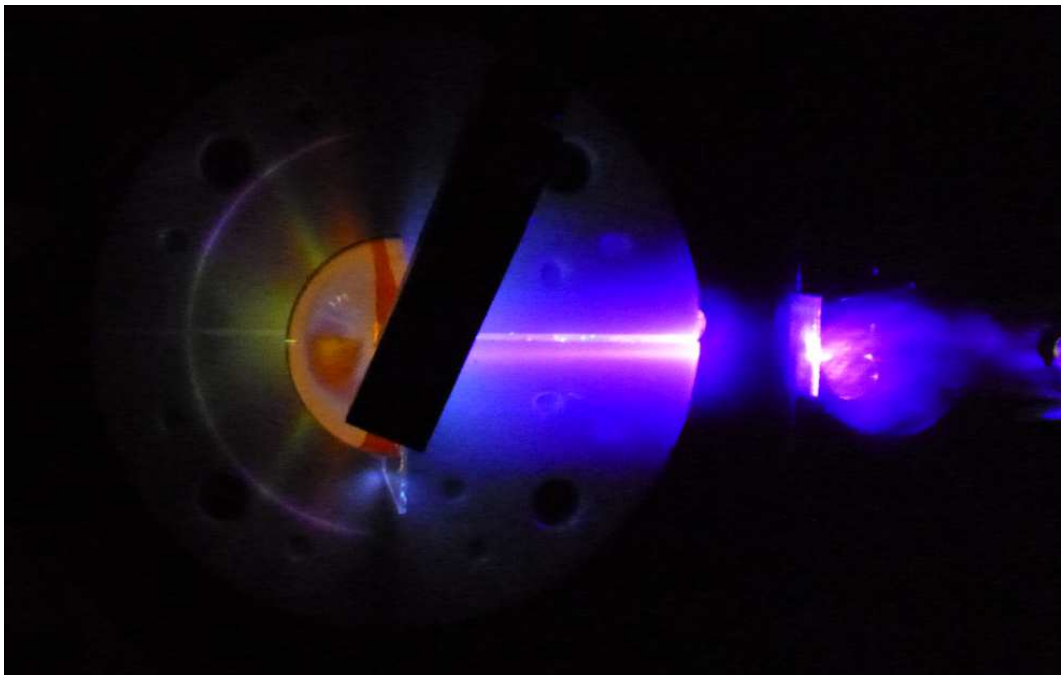


Abbildung C.1: Fotografie der erfolgreichen Modenauskopplung von OSRAM-OLEDs mittels Hochindex-Prisma von Abbildung 6.15a; der schwarze Balken über der Probe ist eine Fixierklammer; aufgrund der hohen Streu-Intensität an der Blende ist die Emission des Lasers unscharf

In Abbildung C.1 ist gut die grüne direkte Emission nach vorne zu sehen. Ebenfalls deutlich erkennbar ist die Mode bei etwa 60° , die hier rot bzw. violett erscheint, was auf die Farbverzerrung der Kamera zurückgeführt wird.

C.2 Messdaten und geglättete Kurven von Abschnitt 6.3.2

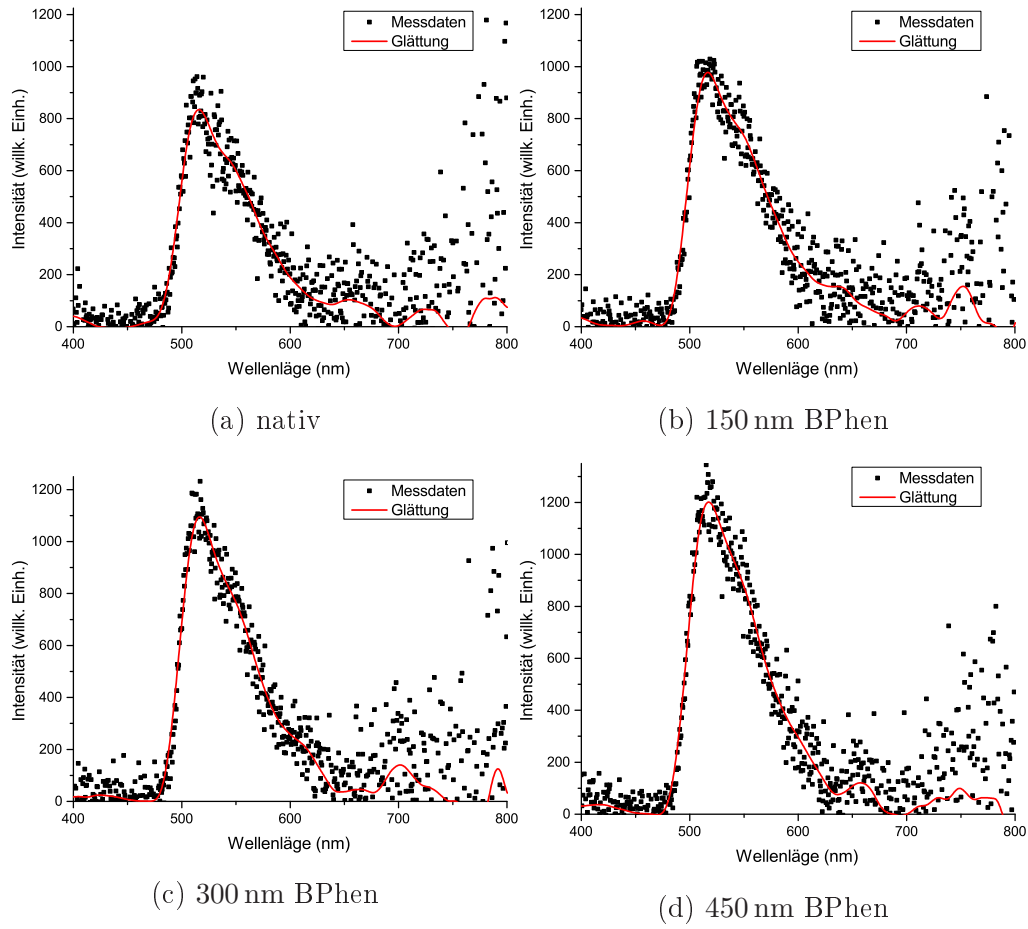


Abbildung C.2: Messdaten und geglättete Kurven von Abschnitt 6.3.2 für verschiedene BPhen-Schichtdicken

C.3 An der Oberseite vorhandenes, p-polarisiertes Energiespektrum des Schichtsystems von Abbildung 6.7

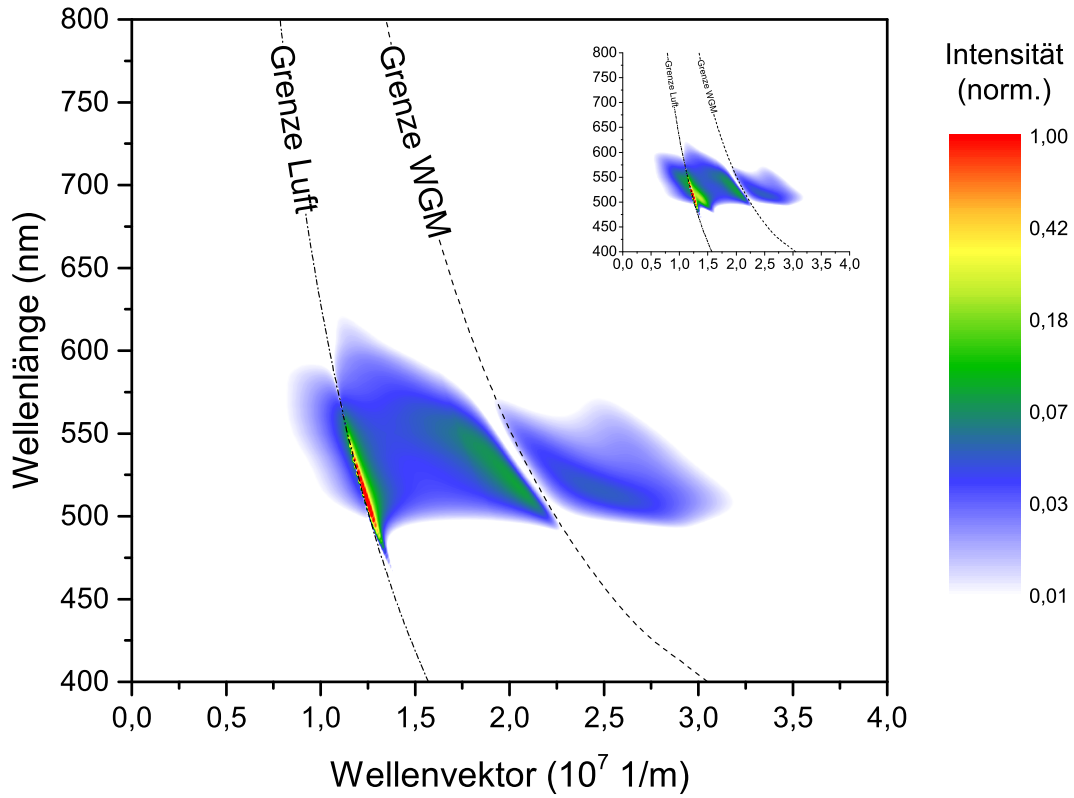


Abbildung C.3: An der Oberseite vorhandenes, p-polarisiertes Energiespektrum des Schichtsystems von Abbildung 6.7; zur Berechnung der Grenze Wellenleitung-Oberflächenplasmon wurden nur die elektrisch relevanten organischen Schichten verwendet; Inlay: an der Oberseite vorhandenes, unpolarisiertes Energiespektrum von Abbildung 6.10

C.4 Ermitteltes und verwendetes Spektrum der industriellen OLEDs

Aus dem Experiment ist für 2° ein Spektrum bekannt, jedoch handelt es sich bei der verwendeten OLED um ein Schichtsystem mit drei Emissionszonen und drei unterschiedlichen Spektren, allerdings unterstützt die Simulation nur eine Emissionszone mit einem Spektrum.

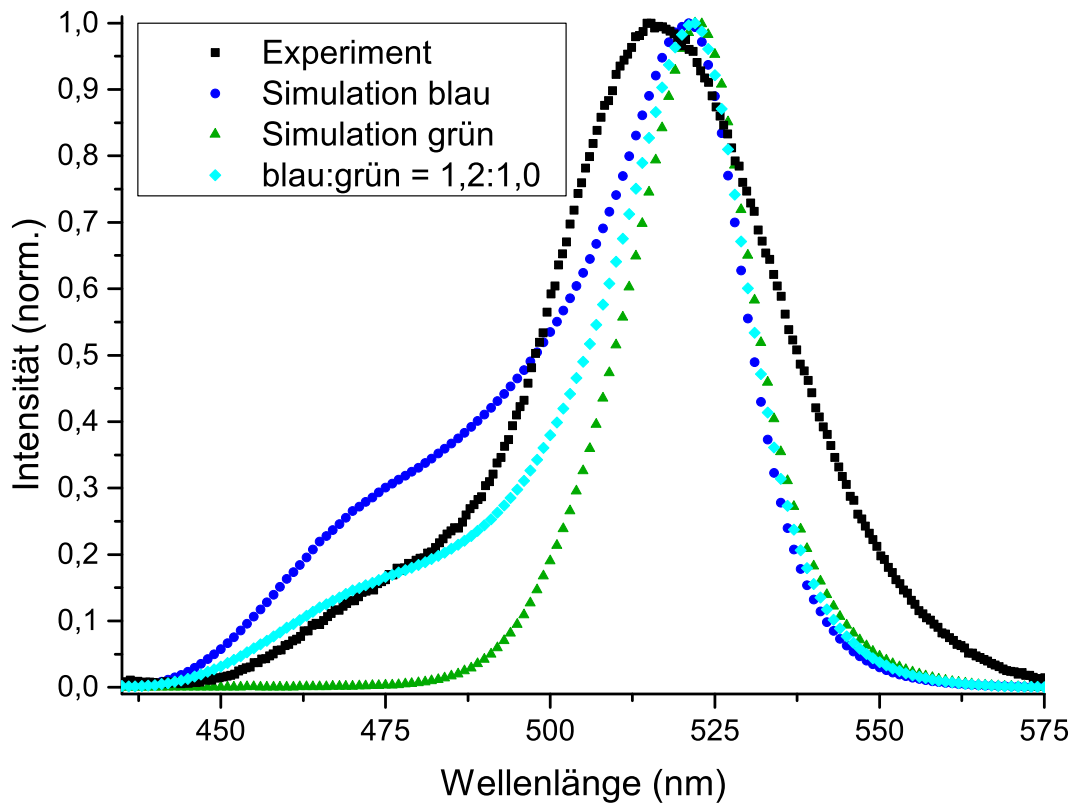
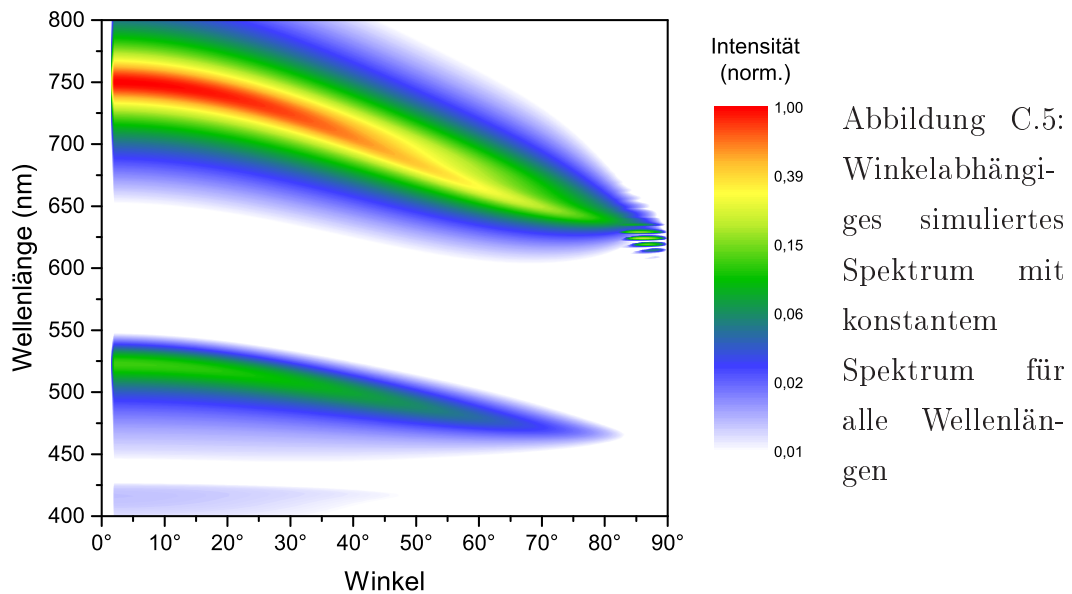


Abbildung C.4: Experimentelles Spektrum, simulierte Spektren mit der Emissionszone in der blauen bzw. grünen Emissionsschicht für 2° und ein im Verhältnis blau:grün = 1,2:1,0 gewichtetes Spektrum; die Spektren sind auf ihr jeweiliges Maximum normiert

In Abbildung C.4 sind das experimentelle Spektrum und die simulierten Spektren abgebildet. Bei der Simulation wurde die Emissionszone mittig in die jeweilige Emissionsschicht gelegt. Da der rote Emitter erst bei sehr viel höheren Wellenlängen emittiert, besitzt dieser in diesem Bereich keinen Beitrag. Um den Anstieg bei kleinen Wellenlängen zu beschreiben, müsste die blaue Emissionskurve tiefer liegen, da der grüne Emitter erst ab etwa 480 nm emittiert. Um die experimentelle Kurve zu erhalten, wurde ein gemischtes Spektrum aus

blauer und grüner Emissionskurve im Verhältnis 1,2:1,0 mit eingezeichnet; diese trifft für Wellenlängen bis etwa 485 nm die experimentelle Emissionskurve passabel, dafür gibt es im restlichen Wellenlängenbereich erhebliche Abweichungen. Durch eine Veränderung des Gewichtungungsverhältnisses von blauer und grüner Emissionskurve kann die die experimentelle Emissionskurve nicht übereinstimmend nachgebildet werden. Somit ist keine Übereinstimmung zwischen den experimentellen und simulierten Spektren möglich, so dass eine andere Methode zur Bestimmung eines geeigneten Spektrums verwendet wurde.



Aufgrund der sehr nah beieinander liegenden und dünnen Emissionsschichten wird die Emissionszone mittig in die EML-G-Schicht gesetzt. Das Ermitteln eines geeigneten Spektrums erfolgt durch den Vergleich der experimentellen Emission mit der Simulation unter 2° . Für die Simulation wurde hierfür ein für alle Wellenlängen konstantes Spektrum verwendet; das Ergebnis dieser Simulation ist in Abbildung C.5 dargestellt.

Aufgrund einer im Experiment sehr geringen Emission zwischen 561 nm und 585 nm tritt im Spektrum eine starke Erhöhung auf. Dadurch tritt auch in der Simulation eine unerwünschte Emission bei höheren Winkeln auf (siehe Abbildung C.6).

Dies wurde durch das Setzen der Werte für den Bereich von 561 nm bis 585 nm Wellenlänge auf den Wert bei 560 nm Wellenlänge beseitigt. Das für die Simulationen verwendete Spektrum (sowie das berechnete, nicht korrigierte Spektrum) ist in Abbildung C.7 dargestellt.

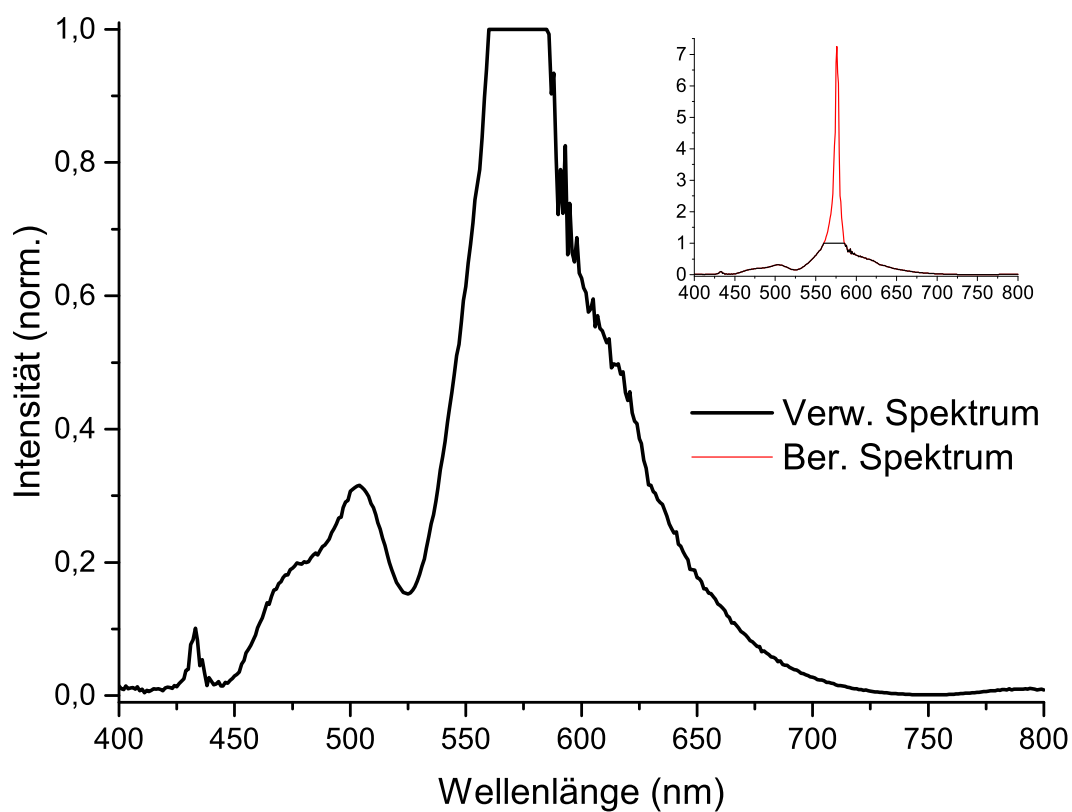
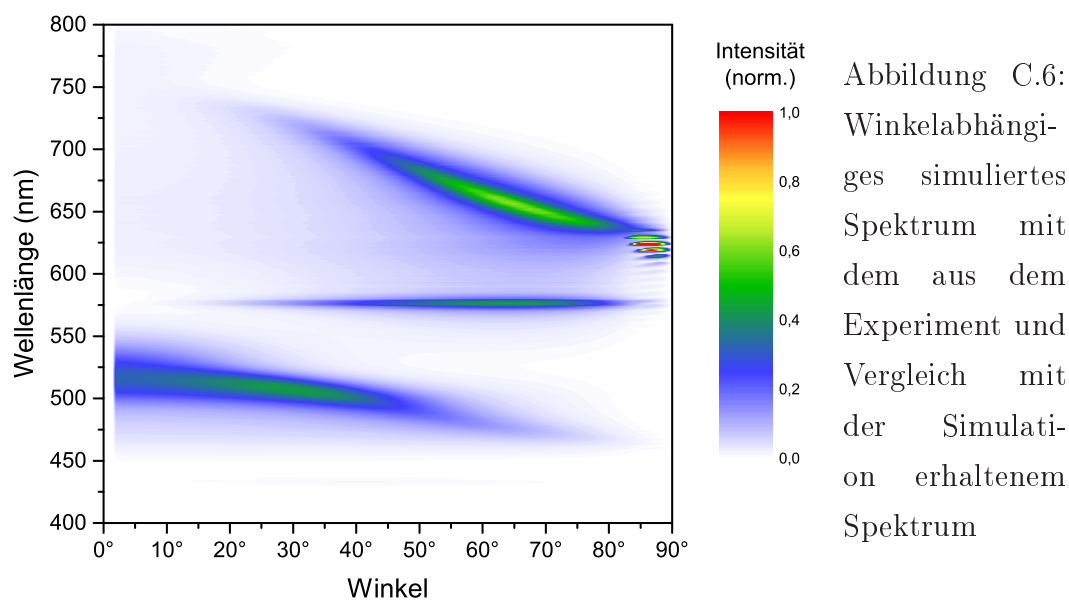


Abbildung C.7: Aus dem Vergleich von Experiment und Simulation verwendetes, korrigiertes Spektrum; Inlay: verwendetes und berechnetes, nicht modifiziertes Spektrum

C.5 Messdaten und geglättete Kurven von Abbildung 6.25

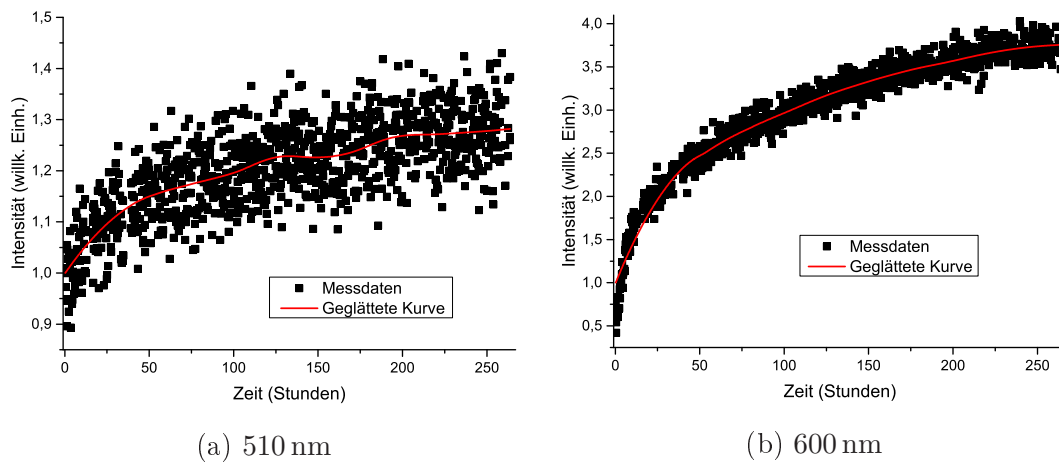


Abbildung C.8: zu Abbildung 6.25: Messdaten und (in Origin mittels Loess, Span=0,4) geglättete und verwendete Kurven bei verschiedenen Wellenlängen

Anhang D

Optische Daten von Materialien

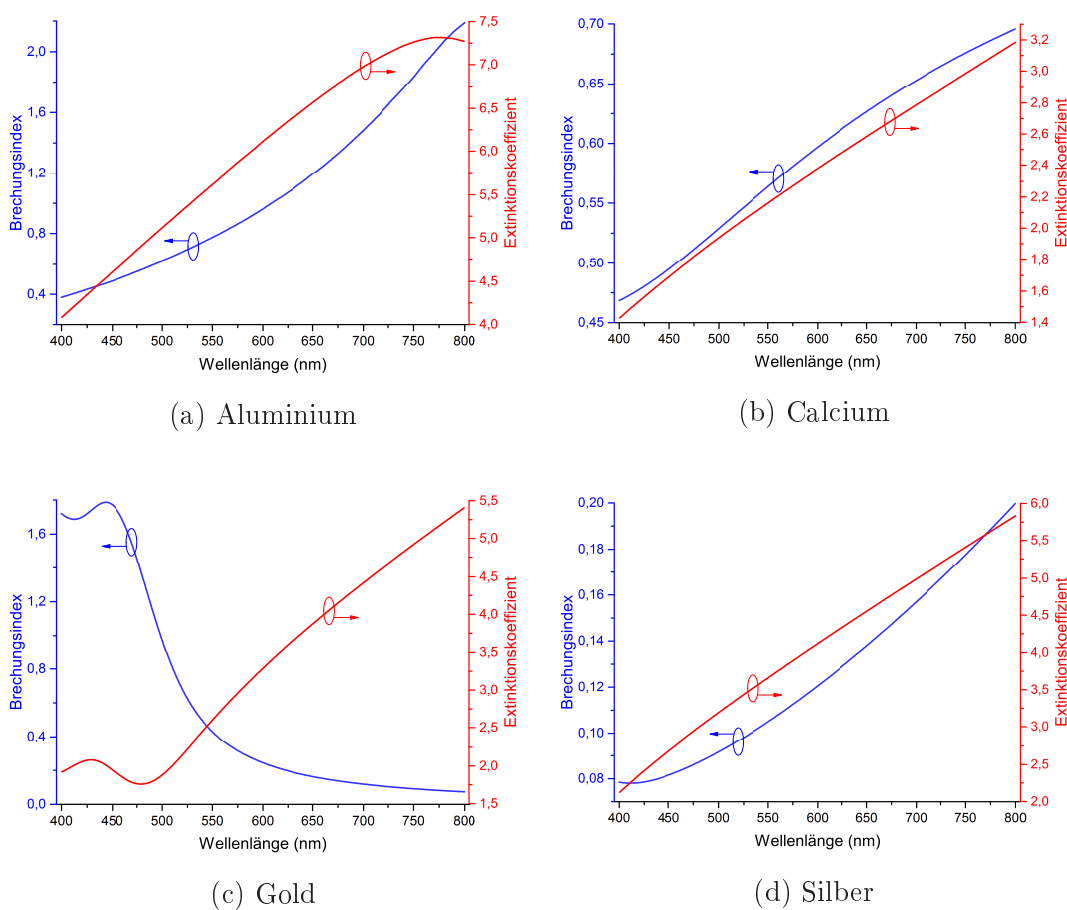
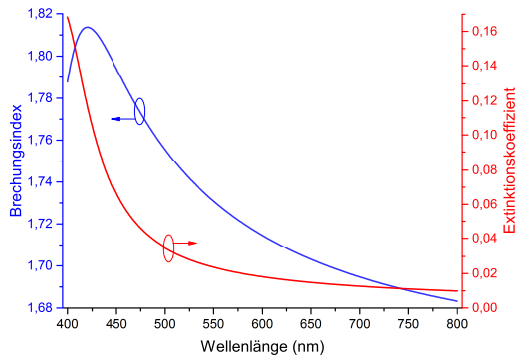
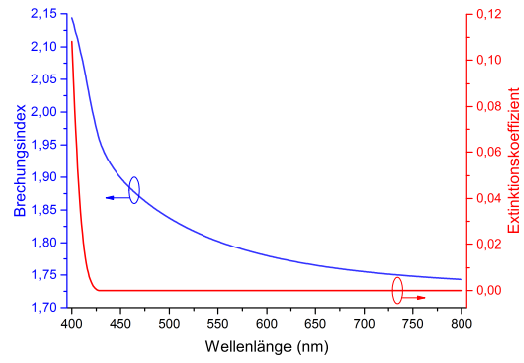


Abbildung D.1: Optische Daten von Metallen

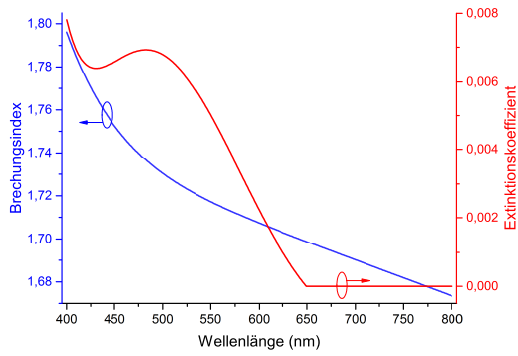
Nachfolgend in Abbildung D.6 ist das verwendete Schichtsystem (ohne Modifikationen u.Ä.) mit den internen Schicht-Bezeichnungen dargestellt.



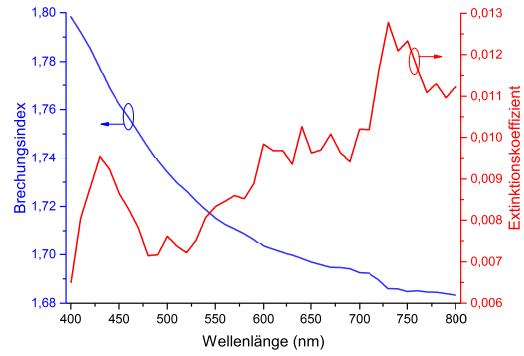
(a) Alq₃



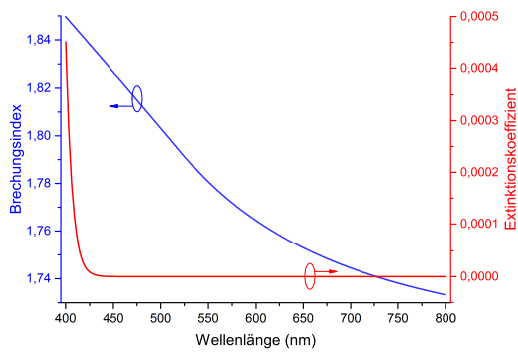
(b) NPB



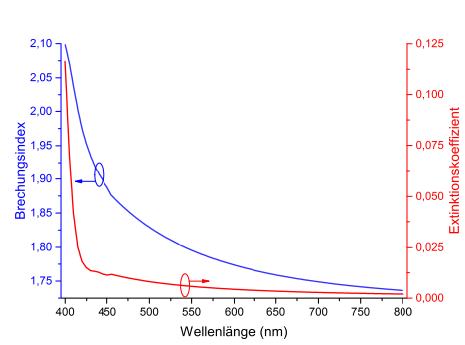
(c) BCP



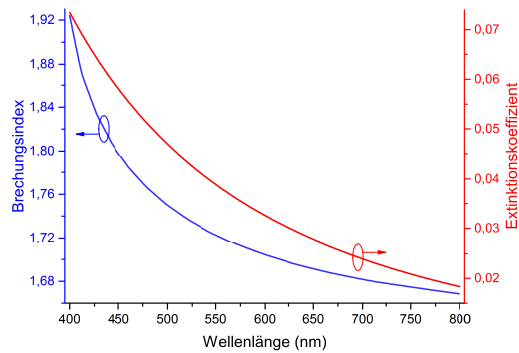
(d) BPhen



(e) CBP

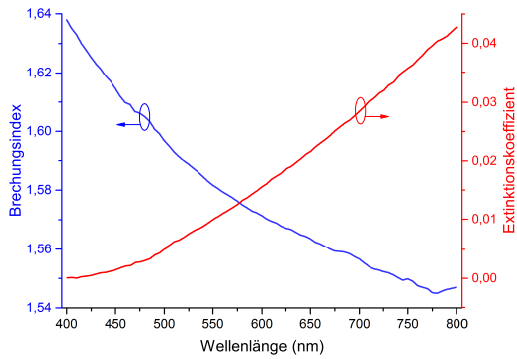


(f) NPD

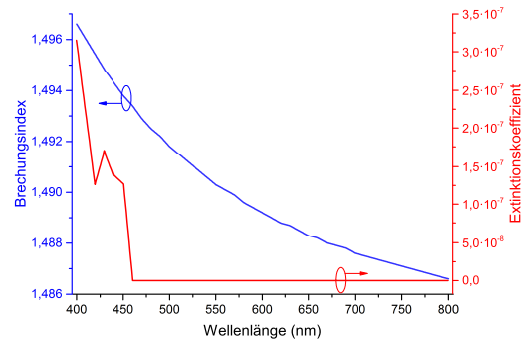


(g) TPD

Abbildung D.2: Optische Daten von mittels thermischer Verdampfung auf-
brachten organischen Materialien

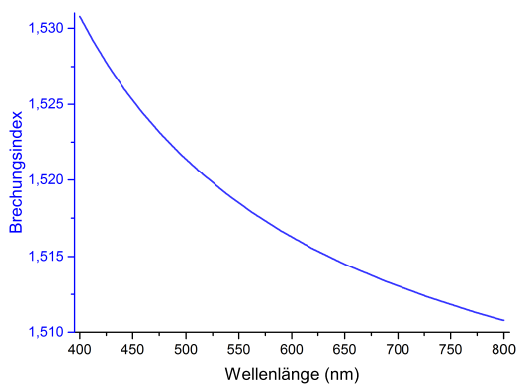


(a) PEDOT:PSS, HATCN

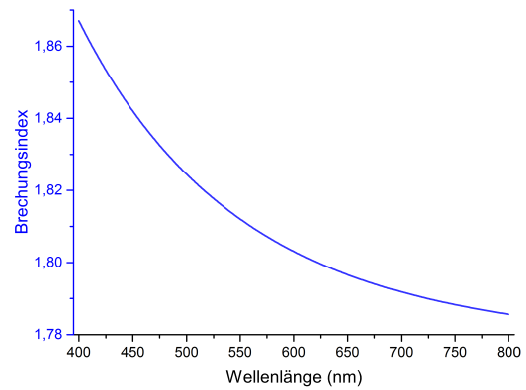


(b) PMMA

Abbildung D.3: Optische Daten von mittels Drehschleuderbeschichtung aufgetragenen organischen Materialien



(a) Bk7



(b) NSF6

Abbildung D.4: Optische Daten von Substraten

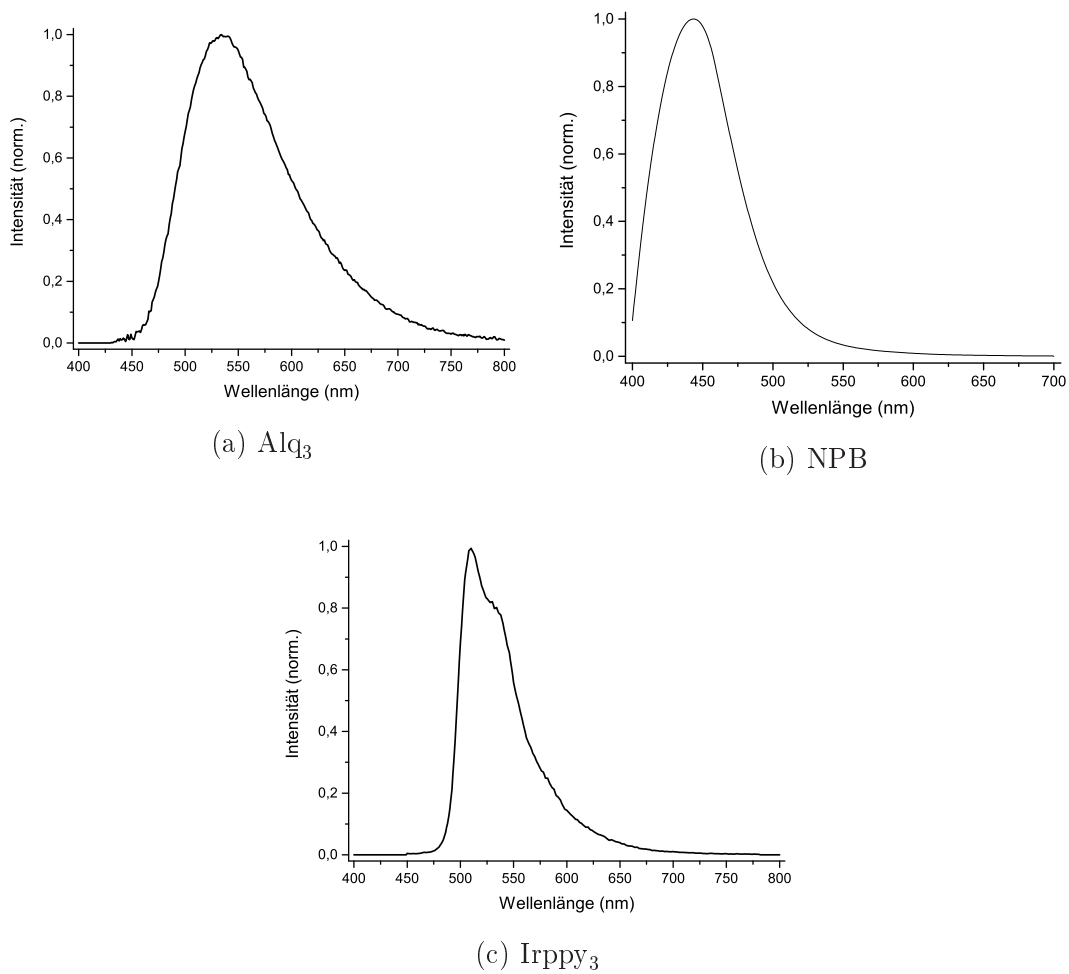


Abbildung D.5: Spektren der verwendeten Emitter der an der Universität Augsburg prozessierten Proben

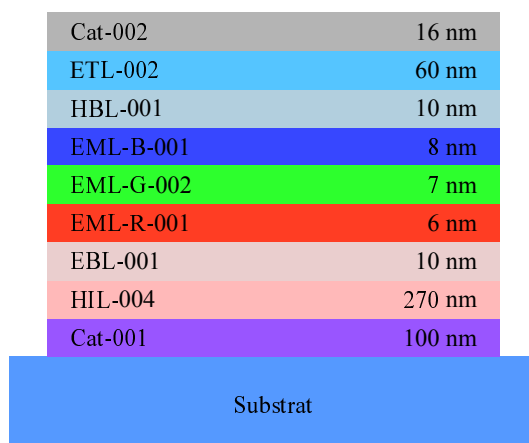
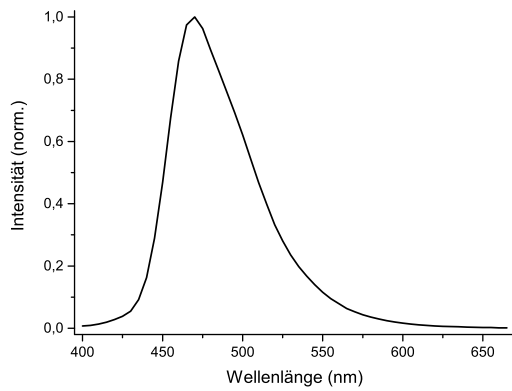
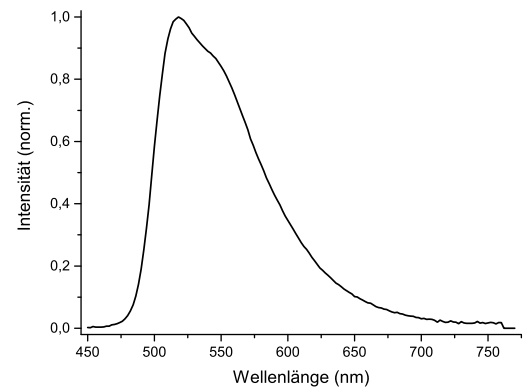


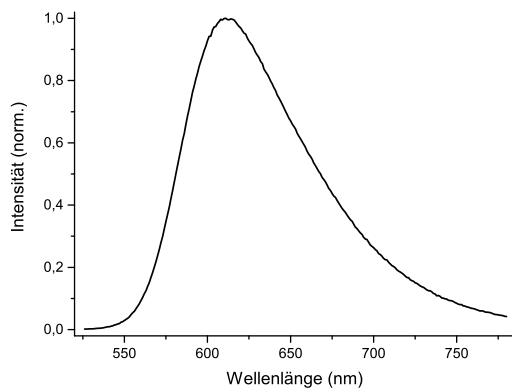
Abbildung D.6: Verwendetes Schichtsystem der Firma OSRAM mit den internen Bezeichnungen



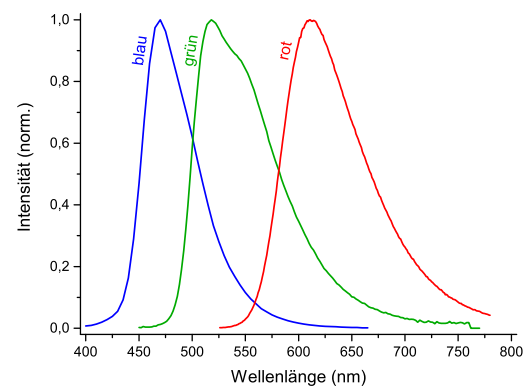
(a) blauer Emmitter



(b) grüner Emmitter



(c) roter Emmitter



(d) Übersicht

Abbildung D.7: Spektren der verwendeten Emmitter der von OSRAM prozessierten Proben

Abkürzungsverzeichnis

AFM	Rasterkraftmikroskop
Ag	Silber
Al	Aluminium
Alq ₃	Aluminium-tris(8-hydroxychinolin)
Au	Gold
BCP	Bathocuproin
BPhen	4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin
Ca	Calcium
CBP	4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl
EML	Emissionszone
EQE	externe Quanteneffizienz
ESEM	Atmosphärisches Rasterelektronenmikroskop
ETL	Elektronen-Transportschicht
eV	Elektronenvolt
HATCN	1,4,5,8,9,11-Hexaazatriphenylenhexacarbonitril
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital
HTL	Löcher-Transportschicht
Irppy ₃	Tris[2-phenylpyridinato-C2,N]iridium(III)
ITO	Indiumzinnoxid
LED	Leuchtdiode
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
nm	Nanometer
NPB	N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamin
NPD	2,2'-Dimethyl-N,N'-di-[(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl]-1,1'-biphenyl-4,4'-diamin
OLED	organische Leuchtdiode

PEDOT	Poly(3,4-ethylenedioxythiophen)
PMMA	Polymethylmethacrylat
PSS	Polystyrolsulfonat
SPP	Oberflächenplasmon
TiO ₂	Titandioxid
TPD	N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidin
willk. Einh.	willkürliche Einheit(en)
WGM	Wellenleitermode

Literaturverzeichnis

- [1] <http://www.jahr-des-lichts.de/> (Aufruf am: 4.1.2017)
- [2] T. A. Edison; *Electric lamp*; Patent; US223898 A; 1880
- [3] <http://www.leds.de/Gluehlampenverbot-in-der-EU/> (Aufruf am: 4.1.2017)
- [4] <http://elektro-wissen.de/Elektrotechnik/Gluehlampen.php> (Aufruf am: 4.1.2017)
- [5] <http://www.chemieunterricht.de/dc2/auto/hallampe.htm> (Aufruf am: 4.1.2017)
- [6] <https://elife.vattenfall.de/gewusst-wie/halogenlampe-funktion-vorteile-nachteile/> (Aufruf am: 4.1.2017)
- [7] <https://www.energie-lexikon.info/beleuchtung.html> (Aufruf am: 4.1.2017)
- [8] <http://www.netzmafia.de/skripten/hardware/Licht/> (Aufruf am: 4.1.2017)
- [9] <https://www.energie-lexikon.info/energiesparlampe.html> (Aufruf am: 4.1.2017)
- [10] <https://www.energie-lexikon.info/leuchtstofflampe.html> (Aufruf am: 4.1.2017)
- [11] <http://www.ledlager.de/led-lampe-led-gluehbirne-e27-15-watt-1185-lumen-warmweiss> (Aufruf am: 4.1.2017)
- [12] <http://www.dieenergiesparlampe.de/led-lampen/aufbau/> (Aufruf am: 4.1.2017)
- [13] <http://www.photonikforschung.de/forschungsfelder/beleuchtungled/wie-funktioniert-eine-led/> (Aufruf am: 4.1.2017)

- [14] <http://www.elektronikinfo.de/strom/ledlampen.htm> (Aufruf am: 4.1.2017)
- [15] <http://www.wissen.de/beleuchtung-auf-led-umstellen-vorteile-im-ueberblick> (Aufruf am: 4.1.2017)
- [16] <http://www.tesa.de/company/presse/consumer-electronics-oled-verkapselung-mit-weltweit-einzigartigen-tesa-barriere-klebebaendern,11881235,1.html> (Aufruf am: 4.1.2017)
- [17] http://www.oled-info.com/oled_devices/mobile_phones (Aufruf am: 4.1.2017)
- [18] <https://www.entain.de/wiki/oled-fernseher-a437.html> (Aufruf am: 4.1.2017)
- [19] <https://www.trilux.com/de/themen/oled/> (Aufruf am: 4.1.2017)
- [20] M. Schwoerer und H. C. Wolf; *Organische Molekulare Festkörper: Einführung in die Physik von π -Systemen*; Wiley-Verlag; Weinheim; 2005
- [21] http://www.schwarzkopf.de/de/haargestyling/tipps-und-tricks/haar_lexikon.html (Aufruf am: 4.1.2017)
- [22] <http://www.oled-info.com/flexible-oled> (Aufruf am: 4.1.2017)
- [23] https://www.iapp.de/organische-elektronik.de/?Grundlagen:Warum_Kohlenstoff%3F (Aufruf am: 4.1.2017)
- [24] <https://www.iapp.de/organische-elektronik.de/?Herstellung> (Aufruf am: 4.1.2017)
- [25] I. M. Ward; *Structure and properties of oriented polymers*; Springer-Verlag; 1997
- [26] A. Graf, P. Liehm, C. M. S., Hofmann, K. Leo und M. C. Gather; *Correlating the transition dipole moment orientation of phosphorescent emitter molecules in OLEDs with basic material properties*; J. Mater. Chem. C **2**(48), 10298 (2014)
- [27] J.-S. Kim, P. K. H. Ho, N. C. Greenham und R. H. Friend; *Electroluminescence emission pattern of organic light-emitting diodes: implications for device efficiency calculations*; Journal of Applied Physics **88**(2), 1073 (2000)

- [28] K. Nagayama, R. Mitsumoto, T. Araki, Y. Ouchi und K. Seki; *Polarized XANES studies on the mechanical rubbing effect of poly(tetrafluoroethylene) and its model compound*; Physica B: Condensed Matter **208**, 419 (1995)
- [29] L. H. Smith, J. A. E. Wasey, I. D. W. Samuel und W. L. Barnes; *Light out-coupling efficiencies of organic light-emitting diode structures and the effect of photoluminescence quantum yield*; Advanced Functional Materials **15**(11), 1839 (2005)
- [30] J. M. Ziebarth und M. D. McGehee; *A theoretical and experimental investigation of light extraction from polymer light-emitting diodes*; Journal of Applied Physics **97**(6), 064502 (2005)
- [31] M. Flämmich, M. C. Gather, N. Danz, D. Michaelis, A. H. Bräuer, K. Meerholz und A. Tünnermann; *Orientation of emissive dipoles in OLEDs: quantitative in situ analysis*; Organic Electronics **11**(6), 1039 (2010)
- [32] M. Flämmich, J. Frischeisen, D. S. Setz, D. Michaelis, B. C. Krummacher, T. D. Schmidt, W. Brütting und N. Danz; *Oriented phosphorescent emitters boost OLED efficiency*; Organic Electronics **12**(10), 1663 (2011)
- [33] J. Frischeisen, D. Yokoyama, C. Adachi und W. Brütting; *Determination of molecular dipole orientation in doped fluorescent organic thin films by photoluminescence measurements*; Applied Physics Letters **96**, 073302 (2010)
- [34] J. Frischeisen, D. Yokoyama, A. Endo, C. Adachi und W. Brütting; *Increased light outcoupling efficiency in dye-doped small molecule organic light-emitting diodes with horizontally oriented emitters*; Organic Electronics **12**(5), 809 (2011)
- [35] A. P. Marchetti, T. L. Haskins, R. H. Young und L. J. Rothberg; *Permanent polarization and charge distribution in organic light-emitting diodes (oleds): insights from near-infrared charge-modulation spectroscopy of an operating oled*; Journal of Applied Physics **115** (2014)
- [36] T. D. Schmidt, D. S. Setz, M. Flämmich, J. Frischeisen, D. Michaelis, B. C. Krummacher, N. Danz und W. Brütting; *Evidence for non-isotropic emitter orientation in a red phosphorescent organic light-*

- emitting diode and its implications for determining the emitter's radiative quantum efficiency*; Applied Physics Letters **99**(16), 253305 (2011)
- [37] M. Taneda, T. Yasuda und C. Adachi; *Horizontal orientation of a linear-shaped platinum(ii) complex in organic light-emitting diodes with a high light out-coupling efficiency*; Applied Physics Express **4**(7), 071602 (2011)
- [38] D. Yokoyama, A. Sakaguchi, M. Suzuki und C. Adachi; *Horizontal orientation of linear-shaped organic molecules having bulky substituents in neat and doped vacuum-deposited amorphous films*; Organic Electronics **10**(1), 127 (2009)
- [39] J. Jiang, D. M. Walters, D. Zhoua und M. D. Ediger; *Substrate temperature controls molecular orientation in two-component vapor-deposited glasses*; Soft Matter **12**(13), 3265 (2016)
- [40] T. Lampe, T. D. Schmidt, M. J. Jurow, P. I. Djurovich, M. E. Thompson und W. Brütting; *Dependence of phosphorescent emitter orientation on deposition technique in doped organic films*; Chemistry of Materials **28**, 712 (2016)
- [41] B. Dick und B. Nickel; *Accessibility of the lowest quintet state of organic molecules through triplet-triplet annihilation; an indo ci study*; Chemical Physics **78**(1), 1 (1983)
- [42] M. Pope und C. E. Swenberg; *Electronic processes in organic crystals and polymers*; Oxford University Press; New York; 1999
- [43] J. Shinar; *Organic light-emitting devices: a survey*; Springer-Verlag; 2013
- [44] T. Tsutsui, E. Aminaka, C. P. Lin und D. U. Kim; *Extended molecular design concept of molecular materials for electroluminescence: sublimed-dye films, molecularly doped polymers and polymers with chromophores*; Phil. Trans. R. Soc. Lond. A **355**(1725), 801 (1997)
- [45] A. Endo, K. Sato, K. Yoshimura, T. Kai, A. Kawada, H. Miyazaki und C. Adachi; *Efficient up-conversion of triplet excitons into a singlet state and its application for organic light emitting diodes*; Applied Physics Letters **98**(8), 083302 (2011)

- [46] S. Nowy, B. C. Krummacher, J. Frischeisen, N. A. Reinke und W. Brütting; *Light extraction and optical loss mechanisms in organic light-emitting diodes: influence of the emitter quantum efficiency*; Journal of Applied Physics **104**, 123109 (2008)
- [47] N. C. Greenham, R. H. Friend und D. D. C. Bradley; *Angular dependence of the emission from a conjugated polymer light-emitting diode: implications for efficiency calculations*; Advanced Materials **6**(6), 491 (1994)
- [48] S. A. Maier; *Plasmonics: Fundamentals and applications*; 25. Auflage; Springer-Verlag; Norwell; 2007
- [49] H. Raether; *Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings*; Herausgeber: G. Höhler; Springer-Verlag; New York; 1988
- [50] J. R. Sambles, G. W. Bradbery und F. Yang; *Optical excitation of surface plasmons: an introduction*; Contemporary Physics **32**(3), 173 (1991)
- [51] J. Frischeisen; *Light extraction in organic light-emitting diodes*; Doktorarbeit; Universität Augsburg; Augsburg; 2011
- [52] J. Frischeisen, B. J. Scholz, B. J. Arndt, T. D. Schmidt, R. Gehlhaar, C. Adachi und W. Brütting; *Strategies for light extraction from surface plasmons in organic light-emitting diodes*; Journal of Photonics for Energy **1**(1), 011004 (2011)
- [53] F. Galeotti, W. Mróz, G. Scavia und C. Botta; *Microlens arrays for light extraction enhancement in organic light-emitting diodes: a facile approach*; Organic Electronics **14**(1), 212 (2013)
- [54] D. Kuang, X. Zhang, M. Gui und Z. Fang; *Hexagonal microlens array fabricated by direct laser writing and inductively coupled plasma etching on organic light emitting devices to enhance the outcoupling efficiency*; Applied Optics **48**(5), 974 (2009)
- [55] H.-Y. Lin, Y.-H. Ho, J.-H. Lee, K.-Y. Chen, J.-H. Fang, S.-C. Hsu, M.-K. Wei, H.-Y. Lin, J.-H. Tsai und T.-C. Wu; *Patterned microlens array for efficiency improvement of small-pixelated organic light-emitting devices*; Optics Express **16**(15), 11044 (2008)

- [56] H. Peng, Y. L. Ho, X.-J. Yu, M. Wong und H.-S. Kwok; *Coupling efficiency enhancement in organic light-emitting devices using microlens array-theory and experiment*; Journal of Display Technology **1**(2), 278 (2005)
- [57] H. S. Kim, S. I. Moon, D. E. Hwang, K. W. Jeong, C. K. Kim, D.-G. Moon und C. Hong; *Novel fabrication method of microlens arrays with High OLED outcoupling efficiency*; Optics and Laser Technology **77**, 104 (2016)
- [58] S. Mladenovski, K. Neyts, D. Pavicic, A. Werner und C. Rothe; *Exceptionally efficient organic light emitting devices using high refractive index substrates*; Optics Express **17**(9), 7562 (2009)
- [59] B. J. Scholz, J. Frischeisen, A. Jaeger, D. S. Setz, T. C. g. Reusch und W. Brütting; *Extraction of surface plasmons in organic light-emitting diodes via high-index coupling*; Optics Express **20**(S2), A205 (2012)
- [60] J. Hauss, T. Bocksrocker, B. Riedel, U. Lemmer und M. Gerken; *On the interplay of waveguide modes and leaky modes in corrugated OLEDs*; Optics Express **19**(S4), A851 (2011)
- [61] J.-H. Jang, M.-C. Oh, T.-H. Yoon und J. C. Kim; *Polymer grating imbedded organic light emitting diodes with improved out-coupling efficiency*; Applied Physics Letters **97**(12), 123302 (2010)
- [62] P. Hobson, S. Wedge, J. Wasey, I. Sage und W. Barnes; *Surface plasmon mediated emission from organic light-emitting diodes*; Advanced Materials **14**(19), 1393 (2002)
- [63] T. Schwab, C. Fuchs, R. Scholz, A. Zakhidov, K. Leo und M. C. Gather; *Coherent mode coupling in highly efficient top-emitting OLEDs on periodically corrugated substrates*; Optics Express **22**(7), 7524 (2014)
- [64] E. Kretschmann und H. Räther; *Radiative decay of nonradiative surface plasmon excited by light*; Zeitung für Naturforschung **23A**, 2135 (1968)
- [65] E. Kretschmann; *Decay of non radiative surface plasmons into light on rough silver films. comparison of experimental and theoretical results*; Optics Communications **6**(2), 185 (1972)
- [66] A. Giannattasio, I. Hooper und W. Barnes; *Transmission of light through thin silver films via surface plasmon-polaritons*; Optics Express **12**(24), 5881 (2004)

- [67] G. Winter und W. L. Barnes; *Emission of light through thin silver films via near-field coupling to surface plasmon polaritons*; Applied Physics Letters **88**(5), 051109-1 (2006)
- [68] W. L. Barnes; *Fluorescence near interfaces: the role of photonic mode density*; Journal of Modern Optics **45**(4), 661 (1998)
- [69] T. Lampe; *Optische Simulationen zur Lichtauskopplung aus OLEDs*; Bachelorarbeit; Universität Augsburg; Augsburg; 2012
- [70] T. Lampe; *Optische Simulationen von organischen Leuchtdioden*; Masterarbeit; Universität Augsburg; Augsburg; 2015
- [71] N. A. Reinke; *Photophysikalische Prozesse und Lichtextraktion in organischen Leuchtdioden*; Doktorarbeit; Universität Augsburg; Augsburg; 2007
- [72] J. A. E. Wasey und W. L. Barnes; *Efficiency of spontaneous emission from planar microcavities*; Journal of Modern Optics **47**(4), 725 (2000)
- [73] A. Sommerfeld; *Über die Ausbreitung der Wellen in der drahtlosen Telegraphie*; Annalen der Physik **333**(4), 665 (1909)
- [74] R. R. Chance, A. Prock und R. Silbey; *Lifetime of an emitting molecule near a partially reflecting surface*; Journal of Chemical Physics **60**(7), 2744 (1974)
- [75] P. Yeh; *Optical waves in layered media*; Wiley-Verlag; New York; 1988
- [76] S. Nowy; *Understanding losses in OLEDs: optical device simulation and electrical characterization using impedance spectroscopy*; Doktorarbeit; Universität Augsburg; Augsburg; 2010
- [77] M. Bachschmid; *Experimenteller Aufbau zur Oberflächenplasmonen-spektroskopie*; Bachelorarbeit; Universität Augsburg; Augsburg; 2011
- [78] D. Fluhr; *Bestimmung und Verbesserung der externen Quanteneffizienz von organischen Leuchtdioden*; Masterarbeit; Universität Augsburg; Augsburg; 2013
- [79] F. Riedlberger; *Lichtauskopplung aus organischen Dünnschichten mittels Nanostrukturierung*; Bachelorarbeit; Universität Augsburg; Augsburg; 2012

- [80] A. Walter; *Verbesserung der Lichtauskopplung von organischen Leuchtdioden durch Streuung: Silber-Nanodrähte, Gitterstrukturen und Streuschichten*; Masterarbeit; Universität Augsburg; Augsburg; 2015
- [81] <http://www.polysciences.com/german/> (Aufruf am: 4.1.2017)
- [82] <https://de.wikipedia.org/wiki/RCA-Reinigung> (Aufruf am: 4.1.2017)
- [83] <http://www.filmetrics.de/refractive-index-database/Polystyrene/PS> (Aufruf am: 4.1.2017)
- [84] T. Modes; *Struktur und Eigenschaften von TiO_2 -Schichten, abgeschieden durch reaktive plasmaaktivierte Elektronenstrahl-Bedampfung*; Doktorarbeit; Technischen Universität Bergakademie Freiberg; Freiberg; 2006
- [85] J. Singh; *Organic light emitting devices*; Intech; 2012
- [86] B. J. Matterson, J. M. Lupton, A. F. Safonov, M. G. Salt, W. L. Barnes und I. D. W. Samuel; *Increased efficiency and controlled light output from a microstructured light-emitting diode*; Advanced Materials **13**(2), 123 (2001)
- [87] W. Demtröder; *Experimentalphysik*; Band 2: *Elektrizität und Optik*; 5. Auflage; Springer-Verlag; Berlin; 2008
- [88] L. Penninck, P. D. Visschere, J. Beeckman und K. Neyts; *Dipole radiation within one-dimensional anisotropic microcavities: a simulation method*; Optics Express **19**(19), 18558 (2011)
- [89] E. Zojer; *Untersuchung der Polarisierbarkeit organischer Halbleiter*; Bachelorarbeit; Technische Universität Graz; Graz; 2008
- [90] J. Diener, G. Polisski, D. Kovalev und H. Heckler; *Doppelbrechende Materialien und Verfahren zur Herstellung derselben*; Patent; DE19962199 A1; 1999
- [91] K.-H. Schuster; *Optisches Element mit doppelbrechender Beschichtung*; Patent; WO2007063136 A2; 2007
- [92] J. B. Preinfalk, F. R. Schackmar, T. Lampe, A. Egel, T. D. Schmidt, W. Brütting, G. Gomard und U. Lemmer; *Tuning the microcavity of organic light emitting diodes by solution processable polymer-nanoparticle composite layers*; ACS Applied Materials & Interfaces **8**(4), 2666 (2016)

- [93] M. K. Callens, D. Yokoyama und K. Neyts; *Anisotropic materials in OLEDs for high outcoupling efficiency*; Optics Express **23**(16), 21128 (2015)
- [94] A. Köhnen, M. C. Gather, N. Riegel, P. Zacharias und K. Meerholz; *Enhanced efficiency of multilayer organic light-emitting diodes with a low-refractive index hole-transport layer: an effect of improved outcoupling?*; Applied Physics Letters **91**(11), 113501-1 (2007)
- [95] H. Shin, J.-H. Lee, C.-K. Moon, J.-S. Huh, B. Sim und J.-J. Kim; *Sky-Blue Phosphorescent OLEDs with 34.1% External Quantum Efficiency Using a Low Refractive Index Electron Transporting Layer*; Advanced Materials **28**(24), 4920 (2016)
- [96] L. Smith und W. Barnes; *Using a low-index host layer to increase emission from organic light-emitting diode structures*; Organic Electronics **7**(6), 490 (2006)
- [97] H. Yokogawa, K. Kawano, M. Yokoyama, T. Tsutsui, M. Yahiro und Y. Shigesato; *L-5: late-news paper: silica aerogel thin film substrate for OLED*; SID Symposium Digest of Technical Papers **32**(1), 405 (2001)
- [98] D. L. Wise, G. E. Wnek, D. J. Trantolo, T. M. Cooper und J. D. Gresser; *Photonic polymer systems: fundamentals: methods, and applications*; CRC Press; 1998
- [99] <https://www.sigmaaldrich.com/germany.html> (Aufruf am: 4.1.2017)
- [100] D. Riedel; *Polymere Streuschichten zur Lichtauskopplung aus organischen Leuchtdioden*; Doktorarbeit; Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg; Erlangen; 2017
- [101] D. Riedel, T. Wehler, T. C. Reusch und C. J. Brabec; *Polymer-based scattering layers for internal light extraction from organic light emitting diodes*; Organic Electronics **32**, 27 (2016)
- [102] R. Bathelt, D. Buchhauser, C. Gärditz, R. Paetzold und P. Wellmann; *Light extraction from OLEDs for lighting applications through light scattering*; Organic Electronics **8**(4), 293 (2007)
- [103] J. Birkenstock, M. Vehse und T. Romainczyk; *Top-emittierendes, elektrolumineszierendes Bauelement mit zumindest einer organischen Schicht*; Patent; WO2006010355 B1; 2006

- [104] H.-W. Chang, J. Lee, S. Hofmann, Y. H. Kim, L. Müller-Meskamp, B. Lüssem, C.-C. Wu, K. Leo und M. C. Gather; *Nano-particle based scattering layers for optical efficiency enhancement of organic light-emitting diodes and organic solar cells*; Journal of Applied Physics **113**, 204502 (2013)
- [105] D. Riedel; *Light extraction from OLEDs*; Vortrag; OSRAM OLED; i-MEET chair seminar; 12.11.2013
- [106] M. Leitz; *Reflectivity simulation of multilayer systems (RSim)*; software; <http://www.boptics.de/rsim.html>; 2001

Danksagung

Danksagung

Prof. Dr. Wolfgang Brütting für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, der Hilfsbereitschaft bei allen auftretenden Problemen, den konstruktiven Diskussionen, dem entgegengebrachten Vertrauen, der hervorragenden fachlichen Betreuung meiner Arbeit und dem sorgfältigen Korrekturlesen aller wissenschaftlicher Arbeiten

Prof. Dr. Hubert J. Krenner für seine Bereitschaft zur Erstellung des Zweitgutachtens zu dieser Arbeit

Prof. Dr. Bernd Stritzker und **Prof. Dr. Manfred Albrecht** für die Möglichkeit zur Durchführung meine Promotion an ihrem Lehrstuhl

den Bachelor-Studenten **Markus Bachschmied** und **Florian Riedlberger**, dem Masterstudenten **Daniel Fluhr** und den Bachelor- und Masterstudenten **Thomas Lampe** und **André Walter** für ihre Geduld, ihren Arbeitseinsatz und ihre Kreativität

Thomas Lampe für zahlreiche Simulationen und fürs Korrekturlesen

meinen Kollegen vom **Lehrstuhl für Experimentalphysik IV** und insbesondere von der **Arbeitsgruppe Organische Halbleiter** (**Dr. Stefan Grob**, **Dr. Mark Gruber**, **Alexander Hofmann**, **Dr. Ulrich Hörmann**, **Lars Jäger**, **Theresa Linderl**, **Dr. Christian Mayr**, **PD Dr. Andreas Opitz**, **Dr. Tobias Schmidt** und **Sebastian Wehrmeister**) für die fantastische Atmosphäre, die gegenseitige Unterstützung und die tolle Zusammenarbeit

den **Sekretärinnen** für die stete Hilfsbereitschaft bei Verwaltungsangelegenheiten

den Technikern **Wolfgang Reiber**, **Sybille Heidemeyer**, **Birgit Knoblich** und **Olga Lik** für die Unterstützung bei technischen Problemen im Labor und bei Bestellungen

der **Feinmechanischen Werkstatt** und der **Elektronik-Werkstatt** für die Herstellung diverser Bauteile für experimentelle Aufbauten und der Hilfe bei technischen Problemen

der Firma OSRAM OLED und den Mitarbeitern **Dr. Arndt Jaeger**, **Dr. Thilo Reusch**, **Dr. Daniel Riedel**, **Dr. Daniel Setz**, **Dr. Thomas Wehlus** und **Dr. Andreas Rausch** für die gute Zusammenarbeit in gemeinsamen Projekten, der zur-Verfügung-Stellung von Proben und Durchführung von Messungen

den Geldgebern, insbesondere den vom **Bundesministerium für Bildung und Forschung** geförderten Projekten *Tausend Lumen organische Phosphoreszenzbauelemente für Anwendungen in Licht-Systemen* (TOPAS 2012, FKZ 13N10474) und *Organische lichtemittierende Systeme auf Basis von energie- und kosteneffizienten Materialien und Prozessen* (OLYMP, FKZ 13N12240)

dem internationalen Graduiertenkolleg **Materials Science of Complex Interfaces (CompInt)** im Elitenetzwerk Bayern für die Aufnahme und Teilnahmemöglichkeit an zahlreichen Softskill-Seminaren

meinen Eltern für die fortwährende Unterstützung während meiner Promotion

meiner Freundin **Andrea**

geht an dieser Stelle mein

Herzlichster DANK